

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude de la siliciuration superficielle du
molybdène et du tungstène**

DEUXIÈME THÈSE

La peste dans les composés intermétalliques

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Roger DUVAL

Maître-Assistant à l'I.U.T.

soutenues le 21 Avril 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Président : M. le Doyen J. AUBRY

Invités : M. le Professeur P. LACOMBE

Monsieur R. PICHOR

Examineurs : MM. les Professeurs A. VIGNES

B. ROQUES

1970

N° d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 4124



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0009

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude de la siliciuration superficielle du
molybdène et du tungstène**

DEUXIÈME THÈSE

La peste dans les composés intermétalliques

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Roger DUVAL

Maitre-Assistant à l'I.U.T.

soutenues le 21 Avril 1970, devant la Commission d'Examen

JURY :

Président : M. le Doyen J. AUBRY

Invités : M. le Professeur P. LACOMBE
Monsieur R. PICHOT

Examineurs : MM. les Professeurs A. VIGNES
B. ROQUES

1970



ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE
 EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MAL-
 LEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT
 CHAPPELLE - GUERIN - WAHL

Maître de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mlle MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	<i>Géologie</i>	GAYET	<i>Physiologie</i>
VEILLET	<i>Biologie animale</i>	HADNI	<i>Physique</i>
BARRIOL	<i>Chimie Théorique</i>	*BASTICK	<i>Chimie</i>
BIZETTE	<i>Physique</i>	DUCHAUFOR	<i>Pédologie</i>
GUILLIEN	<i>Electronique</i>	GARNIER	<i>Agronomie</i>
LEGRAS	<i>Mécanique Rationnelle</i>	NEEL	<i>Chimie Organique Indust.</i>
BOLFA	<i>Minéralogie</i>	BERNARD	<i>Géologie Appliquée</i>
NICLAUSE	<i>Chimie</i>	*CHAMPIER	<i>Physique</i>
FAIVRE	<i>Physique Appliquée</i>	*GAY	<i>Chimie Biologique</i>
AUBRY	<i>Chimie Minérale</i>	STEPHAN	<i>Zoologie</i>
COPPENS	<i>Radiogéologie</i>	*CONDE	<i>Zoologie</i>
DUVAL	<i>Chimie</i>	*WERNER	<i>Botanique</i>
FRUHLING	<i>Physique</i>	EYMAR	<i>Calcul Différentiel & Intégral</i>
HILLY	<i>Géologie</i>	LEVISALLES	<i>Chimie Organique</i>
LE GOFF	<i>Génie Chimique</i>	FELDEN	<i>Physique</i>
SUHNER	<i>Physique Expérimentale</i>	*GOSSE	<i>Mécanique Physique</i>
CHAPON	<i>Chimie Biologique</i>	DAVOINE	<i>Physique (ENSMIM)</i>
HEROLD	<i>Chimie Minérale Indust.</i>	HORN	<i>Physique (1er Cycle)</i>
SCHWARTZ B.	<i>Exploitation Minière</i>	*ROCCI	<i>Géologie</i>
MALAPRADE	<i>Chimie</i>	DELPUECH	<i>Chimie Physique</i>
*MANGENOT	<i>Botanique</i>		

N *Chimie Biologique*
 N *Mécanique Appliquée*
 N *Analyse Supérieure*
 N *Méthodes Mathématiques de la Physique*
 N *Mécanique Rationnelle*

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	<i>Chimie P.C. Epinal</i>	BALESDENT	<i>Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)</i>
MM. GUDEFIN	<i>Physique</i>	BLAZY	<i>Minéralogie Appliquée (ENSG)</i>
VUILLAUME	<i>Psychophysiologie</i>	JANOT	<i>Physique P.C. Epinal</i>
FRENTZ	<i>Biologie Animale</i>	CACHAN	<i>Entomologie Appliquée (ENSA)</i>
MARI	<i>Chimie (ISIN)</i>	JACQUIN	<i>Pédologie et Chimie agricoles</i>
AUROUZE	<i>Géologie</i>	MAINARD	<i>Physique M.P.</i>
DEVOT	<i>Physique du Solide</i>	MARTIN	<i>Chimie P.C.</i>
FLECHON	<i>Physique P.C.</i>	PAULMIER	<i>Mécanique Expérimentale</i>
Mle HUET	<i>Mathématiques C.B.G</i>	PROTAS	<i>Minéralogie</i>
VIGNES	<i>Métallurgie</i>		
JURAIN	<i>Géologie C.B.G</i>		

MAITRE DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ	<i>Physico-Chimie</i>	ROQUES	<i>Chimie Minérale</i>
RIVAIL	<i>Chimie Appliquée (U/CES)</i>	FERRIER	<i>Mathématiques</i>
VILLERMAUX	<i>Génie Chimique</i>	GILORMINI	<i>Mécanique (ISIN)</i>
METCHE	<i>Biochimie appl. (Brasserie)</i>	DEXHEIMER	<i>Botanique</i>
PAIR	<i>Mathématiques Appliquées</i>	CASTRO	<i>Chimie Organique</i>
BAUMANN	<i>Physique 1er Cycle</i>	N.	<i>Mécanique des fluides (ISIN)</i>
DURAND	<i>Physique</i>	N.	<i>Mathématiques</i>
GRANGE	<i>Physique (ISIN)</i>	N.	<i>Mathématiques P.C.</i>
DEPAIX	<i>Probabilités et statist.</i>	N.	<i>Mathématiques C.B.G.</i>
BAVEREZ	<i>Chimie (ENSIC)</i>	N.	<i>Physiologie Animale</i>
CHAMBON	<i>Exploit. Minière (Mines)</i>	N.	<i>Mathématiques M.P.</i>
HUSSON	<i>Physique (ENSEM)</i>	N.	<i>Chimie Organique</i>
WEISSLINGER	<i>Physique</i>	N.	<i>Chimie (ENSIC)</i>
GERL	<i>Physique (ENSEM)</i>	N.	<i>Mathématiques</i>

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - ROYER - WEBER -

A Monsieur le Professeur J. AUBRY
Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy
Hommage respectueux et reconnaissant.

A Monsieur B. ROQUES
Maître de Conférences à la Faculté
des Sciences de Nancy
En témoignage de ma reconnaissance.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A TOUS LES MIENS

Témoignage d'affection.

AVANT- PROPOS

Les recherches qui font l'objet de cette étude ont été effectuées au laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Nancy sous la direction de Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen et de Monsieur B. ROQUES, Maître de Conférences.

Il nous est particulièrement agréable d'assurer Monsieur le Professeur J. AUBRY de notre profonde reconnaissance pour les conseils qu'il nous a largement prodigués ; la confiance dont il nous a toujours honoré nous a profondément touché. Qu'il nous soit permis également de remercier vivement Monsieur B. ROQUES pour les conseils, les encouragements et l'intérêt constant qu'il nous a manifestés au cours de cette étude ; nous lui devons beaucoup dans la réalisation du présent travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur P. LACOMBE de l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de participer à la constitution de notre jury de thèse.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur A. VIGNES qui a eu l'amabilité de suivre ce travail et nous a fait profiter largement de l'équipement de son laboratoire ; en outre les fréquentes discussions que nous avons eues avec ses collaborateurs, en particulier avec Monsieur G. SLAMA, nous ont été précieuses.

Que Monsieur R. PICHOT, Ingénieur à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance pour la collaboration et l'aide généreuse qu'il nous a apportées tout au long de notre étude.

Madame Ch. BUCKLE (O.N.E.R.A.) nous a initié aux techniques métallographiques et nous a aimablement fait profiter de sa grande expérience dans ce domaine, nous l'en remercions vivement.

Mademoiselle MALAMAND, Messieurs DESCAMPS, GENTY, LENOIR et VIDAL (ONERA) ont apporté leur concours à la réalisation de la partie analytique de ce travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur R. FAIVRE qui nous a permis de réaliser quelques études de microscopie électronique dans son laboratoire.

De plus, nous remercions Madame NOBLE et Monsieur COLLERET qui ont participé à l'impression de ce mémoire.

Nous tenons enfin à exprimer notre vive sympathie à tous nos collègues de laboratoire pour le soutien et l'amitié qu'ils nous ont toujours témoigné.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, l'avancement spectaculaire des techniques nécessitant des températures élevées, crée des impératifs nouveaux dans la recherche de matériaux réfractaires.

Ces exigences se sont manifestées en particulier dans le cas des métaux qui possèdent, pour la réalisation des structures, certaines qualités mécaniques, thermiques et électriques dont sont démunis les produits non métalliques : graphite, céramiques, cermets ou autres.

C'est ainsi que les superalliages à base de nickel et de cobalt ont d'abord connu un développement important et ils possèdent actuellement des propriétés mécaniques et une résistance chimique en milieu oxydant qui sont inégalées jusqu'à 1000°C environ.

Toutefois, des températures de fonctionnement plus élevées seraient requises pour de nombreuses applications, particulièrement dans l'aéro- et l'astro-nautique ainsi que dans les nouvelles techniques de production d'énergie ; dans ce domaine, seuls les alliages à base de métaux très réfractaires : molybdène, niobium, tungstène et tantale, présentent une résistance mécanique suffisante.

Bien qu'étant les plus réfractaires, les alliages de tungstène et de tantale sont désavantagés pour certaines applications par leur densité élevée et les efforts de recherche se sont concentrés jusqu'ici sur le molybdène et plus récemment sur le niobium.

Du point de vue mécanique, les alliages de ces deux métaux ont maintenant atteint le stade d'une utilisation technique mais celle-ci se trouve limitée en atmosphère oxydante par leur grande réactivité chimique. Le molybdène, comme le tungstène, brûlent à l'air en raison de la volatilité de leurs trioxydes et le niobium s'oxyde et se niture aussi très rapidement avec formation de composés poreux. De plus, le niobium présente, avec le tantale, l'inconvénient supplémentaire de former des solutions interstitielles fragiles avec les éléments : H, C, N et O.

L'élaboration d'alliages représente l'un des moyens d'améliorer la résistance à l'oxydation des métaux. Des recherches orientées dans cette voie ont été infructueuses, les seuls résultats intéressants étant obtenus au détriment des propriétés mécaniques du métal de base à haute température.

Cette solution a donc été abandonnée, au moins pour le molybdène, au profit de la protection superficielle qui consiste à isoler le métal par un revêtement peu oxydable et imperméable à l'oxygène.

De nombreux essais ont été effectués en vue d'élaborer des systèmes de protection appropriés et, parmi les différentes solutions disponibles, il semble que les plus satisfaisantes soient fournies par des revêtements à base de composés inter-ou semi-métalliques formés par un processus de diffusion à l'état solide qui leur confère une bonne adhérence.

Pour le molybdène et le tungstène, de bons résultats ont été obtenus avec des revêtements de disiliciure réalisés par siliciuration superficielle. Par suite de la formation d'une pellicule étanche de silice, les disiliciures de ces deux métaux présentent en effet une résistance remarquable à l'oxydation dans un domaine de température qui peut atteindre 1700°C environ sous la pression atmosphérique ; sauf en cas de rupture accidentelle des revêtements, les pièces protégées ont de ce fait des durées de vie assez longues et dont la limite est fixée non par l'oxydation mais par la diffusion dans le couple disiliciure-métal.

Ce système de protection a évidemment suscité l'intérêt, en particulier pour le molybdène : différents procédés de siliciuration ont été proposés et

des tests ont été effectués sur les pièces protégées afin de préciser leur comportement dans les conditions d'utilisation.

Si l'on en juge par les résultats qui ont été publiés, il semble toutefois que ces études aient eu surtout des objectifs pratiques et que les mécanismes de formation et d'oxydation des revêtements aient été quelque peu négligés.

En particulier, la plupart des traitements de siliciuration ont été réalisés dans un domaine étroit de température, compris entre 950 et 1200°C environ et les données bibliographiques sur les cinétiques de siliciuration présentent de nettes divergences.

Il a donc paru intéressant d'approfondir ce problème et d'étudier systématiquement la siliciuration du molybdène en fonction de la température.

La technique de "siliciuration activée" a été adoptée pour ce travail et il s'est avéré que, par suite d'une modification structurale du disiliciure, la cinétique de croissance et la morphologie des revêtements pouvaient être totalement différentes suivant la température de traitement :

- à température supérieure à 950°C environ, la siliciuration peut être conduite en régime de diffusion et elle donne lieu à la formation de la variété stable et bien connue du disiliciure qui est quadratique de type C11b,
- à température inférieure, des phénomènes particuliers se produisent par suite de la formation transitoire d'une variété hexagonale métastable.

L'étude consacrée au molybdène a donc comporté deux parties et à titre comparatif, elle a été étendue aux deux principaux alliages de ce métal : Mo-0,5 Ti et TZM (Mo-0,5 Ti - 0,08 Zr) ainsi qu'au tungstène.

Avant de rendre compte des résultats, nous rappellerons les données bibliographiques concernant les systèmes formés par le molybdène et le tungstène avec le silicium et nous préciserons les conditions d'étude : procédés de siliciuration et qualités des produits utilisés.

CHAPITRE I

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES FONDAMENTALES ET

MODE OPERATOIRE

I.1 - SYSTEMES MOLYBDENE - SILICIUM ET TUNGSTENE - SILICIUM

I.1.1 - Système molybdène-silicium

Les résultats concernant le système molybdène-silicium, encore incomplets, conduisent au tracé du diagramme d'équilibre reproduit sur la figure 1 (1).

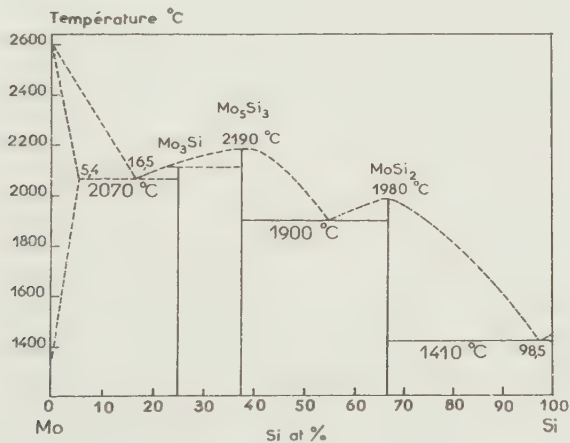


FIGURE 1

Diagramme d'équilibre du système molybdène-silicium (1).

Trois composés intermédiaires de formule Mo_3Si , Mo_5Si_3 et MoSi_2 ont été identifiés. Leurs structures cristallines sont précisées dans le tableau suivant :

Siliciures	Structures	Valeurs des paramètres			Références
		a (Å)	c (Å)	c/a	
Mo_3Si	Cubique type A15	4,90			(2)
Mo_5Si_3	Quadratique type T_1	9,63	4,91	0,51	(3)
MoSi_2	Quadratique type C 11b	3,202	7,852	2,452	(4)

La solubilité du silicium dans le molybdène a été mesurée ; elle est faible à toute température : de l'ordre de 1 at. % à 1350°C, elle atteint la valeur maximale de 5,4 at. % à 2070°C.

Les données relatives aux domaines d'homogénéité des phases intermédiaires sont peu nombreuses ; une étude a été cependant consacrée au disiliciure (3) qui ne semble pas présenter d'écarts importants à la stoechiométrie même à haute température : ils resteraient inférieurs à ± 1 at. % de silicium jusqu'à 1720°C.

Comme il a déjà été signalé, le disiliciure se caractérise par une grande résistance à l'oxydation qui résulte de la formation d'une couche protectrice de silice. Dans la mesure où la pression d'oxygène reste supérieure à la pression de dissociation de cet oxyde, la passivation est effective jusqu'à 1700°C environ mais un phénomène d'oxydation catastrophique, qualifié de peste, se produit à basse température, vers 500°C, sur les échantillons purs et massifs.

Les pièces de molybdène revêtues de disiliciure n'en ont pas moins une excellente tenue en atmosphère oxydante dans un large domaine de température et de pression.

Ce système de protection a' ainsi pour principal défaut d'être thermodynamiquement instable. Il est en effet susceptible d'évoluer par diffusion à l'état solide avec formation des composés intermédiaires Mo_5Si_3 et Mo_3Si qui sont oxydables ; comme la diffusion devient très rapide au-dessus de 1100°C , c'est elle qui limite la durée de la protection.

La discontinuité des propriétés physiques et mécaniques à l'interface métal-revêtement constitue un inconvénient supplémentaire ; elle est à l'origine des accidents, fissuration et décollement, qui se produisent sous l'effet de contraintes mécaniques et thermiques dans les couches de disiliciure comme dans la plupart des couches protectrices de composés inter-ou semi-métalliques.

I.1.2 - Système tungstène-silicium

Il est généralement admis que le système tungstène-silicium ne comporte que deux phases intermédiaires, W_5Si_3 et WSi_2 , isomorphes des siliciures de molybdène correspondants (5).

La solubilité du silicium dans le tungstène est assez limitée: elle atteindrait seulement 5,5 at. % à 1800°C (6). Par contre, le domaine d'homogénéité de la phase W_5Si_3 serait assez grand aux températures élevées, pouvant englober la composition W_3Si_2 à 2000°C , mais sa largeur diminuerait rapidement aux températures inférieures (7). D'autre part, plusieurs auteurs ont affirmé que les écarts à la stoechiométrie du disiliciure devaient être très faibles (8, 9).

Un siliciure tritungstique, isomorphe du composé Mo_3Si , a été signalé par des chercheurs russes. N. N. Matyushenko et coll. (10) l'auraient obtenu en chauffant dans l'air à 1700°C , une baguette siliciurée en surface ; d'après ces auteurs, il se formerait normalement par diffusion entre la couche W_5Si_3 et le substrat métallique. A la suite de ce travail, L.F. Verkhorobin et coll. (11) ont mentionné la formation de ce composé par siliciuration directe du métal, à des températures comprises entre 1000 et 1200°C .

Par la suite, l'existence de ce composé a été mise en doute et les résultats des essais que nous avons nous-même effectués, confirment ce point de vue. En effet, aucun des procédés suivants ne nous a permis de détecter un nouveau siliciure :

- traitements de diffusion du couple $W-W_5Si_3$ entre 1000 et 1300°C
- essais d'homogénéisation de poudres de différentes compositions : $3W + Si$ et $W + W_5Si_3$, effectués en présence de tétrachlorure de silicium entre 1000 et 1400°C.
- attaque du composé W_5Si_3 par le tétrachlorure de silicium avec transport chimique du silicium dans un gradient de température.

D'autre part, R. Kieffer (12) ayant supposé que ce siliciure pouvait être stabilisé par l'oxygène, nous avons tenté d'homogénéiser des mélanges de poudres $W + W_5Si_3$ en présence de monoxyde de silicium ou de traces d'oxygène. Les résultats de ces essais ont encore été négatifs.

La non existence du siliciure tritungstique constitue la principale différence entre les systèmes formés par le tungstène et le molybdène avec le silicium ; les deux disiliciures WSi_2 et $MoSi_2$ présentent en effet de grandes analogies en ce qui concerne la résistance à l'oxydation et la protection des métaux correspondants.

I.2 - TECHNIQUE DE SILICIURATION

I.2.1 - Les différentes méthodes de siliciuration

Parmi les nombreux procédés qui ont été proposés pour la siliciuration du molybdène et plus généralement des métaux réfractaires, quelques uns relèvent de la méthode d'apport en phase liquide : immersion dans un alliage cuivre-silicium (13), ou dans un bain de silicium, étain et aluminium (14 à 16), ce dernier traitement étant surtout destiné à réaliser des revêtements autoréparateurs de

disiliciure imprégné d'un alliage fusible. Ces siliciurations par un donneur liquide peuvent donner lieu à des réactions complexes et leur contrôle est délicat ; la cinétique de croissance et la structure des revêtements ainsi obtenus sont souvent inattendues.

On peut également noter la méthode développée à la General Electric Co (17) qui consiste en une électrolyse du tétrafluorure de silicium dissous dans un bain de fluorures alcalins et un procédé de siliciuration sous vide mis en oeuvre dans un laboratoire russe (18).

Cependant, à part ces quelques exceptions, ce sont surtout les procédés utilisant un dépôt chimique du silicium à partir d'une phase gazeuse qui ont été développés.

Cette technique de siliciuration gazeuse comporte deux variantes :

- les procédés "dynamiques"
- les procédés "statiques" qualifiés aussi de siliciurations "activées".

Dans les premiers, le silicium est fourni à la surface de la pièce à revêtir par les réactions de réduction ou de décomposition thermique de certains composés volatils : halogénures, halogénosilanes ou silanes (19 à 21).

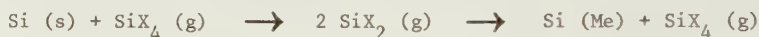
Ces composés sont donc associés suivant les cas à de l'hydrogène ou à un porteur inerte et le mélange gazeux, une fois préparé, est amené par convection forcée sur la surface métallique qui est maintenue à une température suffisante pour que la réaction de dépôt se produise.

Il est à remarquer que la formation d'un siliciure n'est pas nécessaire pour déclencher cette réaction et que les procédés dynamiques sont susceptibles d'assurer un dépôt de silicium libre sur un substrat inerte.

Dans les procédés de siliciuration "activée", la pièce traitée est placée dans une enceinte isotherme en contact avec un ciment constitué de silicium et d'un agent "activant" qui peut être un halogène ou un halogénure convenablement choisi.

A la température de traitement, ce réactif agit sur le donneur et il s'établit une réaction chimique de transport par l'intermédiaire d'un sous-halogénure gazeux qui se forme à partir du silicium et se décompose sur le métal.

Ce processus, dans lequel le composé porteur est formé in situ, peut être schématisé de la façon suivante :



Il repose entièrement sur le déplacement de l'équilibre :



provoqué par l'abaissement de l'activité thermodynamique du donneur, lorsque celui-ci se combine avec le métal sous forme de siliciure. Un dépôt de silicium libre est ainsi exclu dans la mesure où le système de cémentation est isotherme.

I.2.2. - Choix du procédé

Pour la protection du métal, le choix du procédé de siliciuration est déterminé par plusieurs impératifs :

- il convient évidemment de favoriser la formation du disiliciure, seul composé peu oxydable et de réaliser des revêtements continus et unifiés puisque le moindre défaut peut être l'amorce d'une oxydation catastrophique.

- mais il importe aussi de pouvoir contrôler et reproduire fidèlement les caractéristiques de ces revêtements car elles conditionnent la durée de vie des pièces protégées.

Or, on sait que la diffusion à l'état solide dans le couple molybdène-silicium conduit essentiellement à la formation d'une couche de disiliciure bien qu'il existe deux autres composés intermédiaires dans le système (22 à 24). De plus, ce procédé se prête à un contrôle systématique puisque les lois de la diffusion, une fois établies, permettent d'obtenir le résultat choisi en ajustant uniquement la température et la durée du traitement.

Un régime diffusionnel présente donc les qualités requises mais la siliciuration superficielle n'est pas réalisable à l'état solide par contact des pièces métalliques avec le silicium sous forme de poudre par exemple (contact imparfait, présence d'un film d'oxyde sur les grains de silicium).

Il restait donc à choisir parmi les techniques déjà mentionnées ; comme les traitements par une phase liquide risquaient d'introduire des phénomènes parasites complexes, il nous a semblé plus judicieux de sélectionner l'un des procédés de siliciuration gazeuse.

Il est clair toutefois que ni les uns ni les autres ne garantissent un régime de diffusion pur car la formation des revêtements de siliciures par dépôt chimique repose elle-même sur deux processus concomitants :

- un processus thermochimique qui fournit le silicium à la surface du substrat
- un processus physique de diffusion du métal et du silicium dans les couches de siliciures formées.

Il s'agit donc d'éviter que le premier perturbe le second et ceci est en principe beaucoup plus facilement réalisable dans les procédés de siliciuration activée que dans les procédés dynamiques.

Dans ces derniers, en effet, la cinétique de la réaction de dépôt est très sensible au choix de la température de traitement et de la composition du mélange gazeux. Ainsi, l'apport de silicium peut être plus rapide que la diffusion dans la couche de disiliciure et il se forme également un dépôt superficiel de silicium libre. Au contraire, si l'apport est trop lent, ce sont les siliciures Mo_5Si_3 et Mo_3Si qui risquent de se former.

Ces phénomènes ont été observés par Campbell et coll. (19) dans la siliciuration par des mélanges de tétrachlorure de silicium et d'hydrogène entre 1100 et 1700°C ; les revêtements peuvent être alors polyphasés, avec une couche intermédiaire épaisse de Mo_5Si_3 , et leur cinétique de croissance ne correspond pas à un régime de diffusion pure.

Un dépôt trop lent explique d'ailleurs les résultats des essais de siliciuration sous vide effectués par L.F. Verkhorobin et coll. (11) : ce mode de siliciuration conduit à la formation successive de couches de Mo_5Si_3 et MoSi_2 et après l'apparition de la couche superficielle de disiliciure, celle-ci croît pendant un certain temps suivant une loi linéaire, sans modification notable de la couche intermédiaire. Ce résultat peut s'interpréter en considérant que les couches de disiliciure et du composé Mo_5Si_3 se comportent respectivement comme une couche poreuse et une couche compacte, par suite des différences de vitesse de diffusion dans chacune de ces phases.

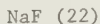
Dans la méthode de siliciuration activée, au contraire, la vitesse du dépôt est obligatoirement fixée par celle de la diffusion puisque les réactions chimiques de transport ne se produisent, en isotherme, que dans la mesure où le silicium se combine au métal. Il suffit alors de veiller à ce que cette réaction soit suffisamment rapide pour compenser au fur et à mesure la prise en charge du donneur dans la couche de disiliciure formée.

Un choix judicieux de l'agent activant permet facilement de remplir cette condition, la géométrie des systèmes de cémentation statiques et le

mode d'apport du donneur, garantissent l'uniformité du revêtement, et ainsi, cette technique qui est d'une mise en oeuvre très simple, présente les qualités requises pour une application à la protection.

Pour la siliciuration du molybdène et du tungstène, l'utilisation d'une phase gazeuse halogénée ne présente pas de difficulté car il n'y a pas de risque de réactions d'échange entre le métal et le silicium comme dans d'autres cas, celui du fer par exemple.

Parmi les nombreux réactifs susceptibles de provoquer la formation des halogénures de silicium, on choisit le plus souvent pour des raisons de commodité, des produits solides à la température ordinaire :



Le ciment est alors préparé par mélange de poudres de silicium, d'halogénure et éventuellement d'un diluant inerte. Les traitements qui s'effectuent dans des boîtes ou "caisses" de cémentation étanches ou semi-étanches, se prêtent bien à des applications industrielles.

Ils présentent toutefois quelques inconvénients ; la réaction initiale entre le silicium et l'agent activant est souvent mal connue et les constituants de ce dernier réactif risquent de polluer le revêtement ; de plus, si le système de cémentation n'est pas totalement étanche, l'atmosphère s'appauvrit en halogénures et la cinétique du transport chimique peut varier au cours du temps.

Pour une étude fondamentale, il a donc semblé préférable d'utiliser un procédé plus aisément contrôlable ce qui a amené à choisir le tétrachlorure de silicium comme agent activant.

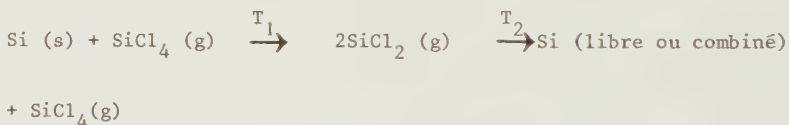
Ce réactif est suffisamment volatil pour être introduit à l'état gazeux sous une pression déterminée et les caractéristiques thermodynamiques de l'équilibre :



sont bien connues (27).

Dans une enceinte de cémentation étanche et isotherme, le choix de cet agent activant permet donc de fixer les conditions du transport et de n'introduire aucune impureté autre que l'halogène.

Notons que le tétrachlorure de silicium avait déjà été utilisé dans un procédé de siliciuration non isotherme (28). L'appareillage est alors assez compliqué car il doit comporter deux compartiments ; dans le premier, porté à une température T_1 , le tétrachlorure réagit avec du silicium solide et le dichlorure formé va ensuite se décomposer à la surface du métal dans le deuxième compartiment maintenu à une température T_2 inférieure à T_1 . On réalise ainsi une réaction chimique de transport dans un gradient de température :



et celle-ci, contrairement à la réaction isotherme, peut conduire à un dépôt de silicium libre.

Enfin, d'autres agents activateurs gazeux ont été également choisis pour la siliciuration :



I.2.3. - Conditions opératoires

Plusieurs conditions de siliciuration ont été essayées, mais le mode de préparation des expériences a toujours été le même, avec pour objectif

de dégazer soigneusement le système de cémentation et d'y introduire ensuite l'agent activant sous la pression choisie.

Les réacteurs contenant l'échantillon métallique et le ciment étaient donc d'abord adaptés à un appareil comportant un groupe de pompage et une réserve thermostatée de tétrachlorure de silicium liquide. Ils étaient alors soumis à deux opérations successives :

- dégazage à température croissante jusqu'à 400 ou 500°C suivant les cas, sous des pressions inférieures à 10^{-5} torrs.
- introduction du tétrachlorure par mise en communication avec le réservoir de ce réactif maintenu à la température convenable.

Les différentes conditions de siliciuration sont schématisées sur la figure 2.

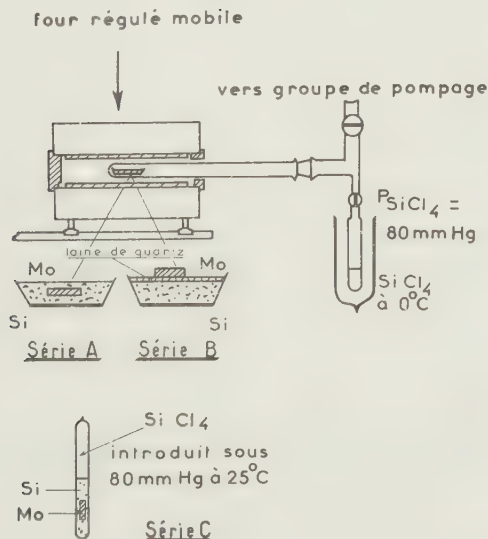


FIGURE 2
Procédés de siliciuration

Deux séries, A et B, ont été réalisées dans un tube de quartz qui était porté sous vide à la température de traitement ; le tétrachlorure était ensuite introduit sous la pression choisie et celle-ci était maintenue pendant toute la durée de l'expérience.

Dans la série A, les échantillons étaient enfouis dans la poudre de silicium alors que dans la série B, ils étaient séparés de la phase donneuse par une mince couche de laine de quartz.

La plupart des expériences, qui seront désignées par la lettre C, ont été effectuées dans des ampoules de quartz scellées après dégazage et introduction de l'agent activant à la température ambiante. Ces ampoules étaient ensuite chauffées dans un four à température régulé, la durée du traitement étant comptée à partir de leur introduction dans le four ; cette mesure était donc entachée d'une erreur due à la période de mise en température mais celle-ci devait être assez courte en raison du faible volume des ampoules ($l = 80 \text{ mm}$, $\varnothing \text{ int.} = 10 \text{ mm}$, $e = 1,5 \text{ mm}$).

I.3 - MATERIAUX ET PRODUITS CHIMIQUES UTILISES - CONDITIONS DE PREPARATION DES METAUX.

I.3.1 - Métaux et alliages massifs

Deux types d'échantillons métalliques massifs ont été soumis aux essais de siliciuration, qui avaient été préparés respectivement par fusion sous vide et frittage ; ils ont, dans plusieurs cas, manifesté de nettes différences de réactivité.

a - Molybdène, Mo - 0,5 Ti et TZM fondus sous vide

Un lot d'échantillons de molybdène pur et d'alliages Mo - 0,5 Ti et TZM nous a été fourni par Climax Molybdenum Co.

Ces matériaux sous forme de tiges cylindriques ($\varnothing = 6,3$ mm) avaient un bon état de surface obtenu par rectification ; ils ne présentaient pas d'écrouissage car ils avaient été soumis avant livraison à des traitements thermiques de recristallisation :

Mo : 1 h. à 1205°C

Mo - 0,5 Ti } : 1 h. à 1593°C
TZM

Ils étaient de bonne pureté comme en témoignent leurs fiches d'analyse reproduites dans le tableau 1.

Des petits barreaux de 2 ou 3 cm de long étaient découpés dans ces tiges.

Tableau 1

Composition des métaux fondus sous vide (%)

	Mo	Mo - 0,5 Ti	TZM
Mo	diff.	diff.	diff.
Ti	-	0,53	0,50
Zr	-		0,10
C	0,003	0,036	0,016
O ₂	0,0004	0,0016	0,0002
H ₂	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
N ₂	0,0001	0,0004	< 0,0001
Fe	< 0,002	< 0,001	< 0,004
Ni	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Si	< 0,001	0,001	< 0,001

b - Molybdène et alliages frittés

Nous disposions également d'échantillons de métal pur et allié fournis par Metallwerk Plansee et fabriqués par frittage. Il s'agissait de plaquettes (30 x 10 x 1 mm) présentant un très bon état de surface (qualité F.K.) mais aussi un fort écrouissage. Pour certaines études comme celle de la nucléation du disiliciure à basse température (chapitre III), les échantillons de molybdène pur ont été recuits sous argon ; un traitement de 1 heure à 1200°C élimine la texture de laminage.

La teneur en impuretés de ces matériaux était garantie inférieure à 0,1 % mais nous n'avons pu avoir de fiches d'analyse.

Pour des essais de siliciuration à haute température, nous avons aussi utilisé des tiges frittées de molybdène pur ($\varnothing = 8$ mm) fabriquées par les Ets. Bocuze, avec une teneur en métal garantie de 99,9 % minimum.

c - Tungstène

En ce qui concerne le tungstène, tous les échantillons avaient été fabriqués par frittage aux Ets. Bocuze ; il s'agissait de tiges cylindriques ($\varnothing = 8$ mm) dont la teneur en métal était aussi donnée égale à 99,9 %.

1.3.2 - Préparation des échantillons massifs

Avant d'être utilisés, les échantillons étaient généralement soumis aux traitements préparatoires suivants :

- léger polissage destiné à arrondir les angles vifs,
- dégraissage à l'alcool dans une cuve à ultra-sons suivi d'un lavage à l'eau distillée,
- réduction par l'hydrogène pur et sec à 850°C.

I.3.3 - Métaux en poudre - silicium - tétrachlorure de silicium

Les poudres de molybdène, de tungstène (Ets. Bocuze) et de silicium (Pechiney) étaient garanties à 99,9 %. Les poudres métalliques étaient d'ailleurs réduites par l'hydrogène avant leur utilisation ; elles étaient fines : dimensions des grains inférieures à 10 μ .

Du silicium en gros grains, de qualité électronique (Pechiney), a été utilisé dans certains cas.

Le tétrachlorure de silicium était un produit "pur" Prolabo.

CHAPITRE II

SILICIURATION EN REGIME DIFFUSIONNEL

A TEMPERATURE SUPERIEURE A 950°C

Lorsque le présent travail a été entrepris, la cinétique de siliciuration du molybdène pur en régime de diffusion avait déjà fait l'objet de plusieurs déterminations (22 à 24). Leurs résultats posaient toutefois un problème car ils présentaient des divergences inattendues en égard aux principes de la diffusion en système polyphasé.

Aucune donnée n'avait été publiée sur la siliciuration des alliages Mo - 0,5 Ti et TZM et une seule étude avait été faite sur celle du tungstène (22).

Il paraissait donc utile de s'intéresser simultanément à ces différents matériaux en complétant l'étude cinétique par un examen soigneux des revêtements.

II.1 - SILICIURATION DU MOLYBDENE PUR

La siliciuration du molybdène pur a été étudiée entre 950 et 1350°C, en traitant des échantillons de différentes origines suivant les procédés A, B et C.

Nous avons vérifié que des résultats concordants et caractéristiques d'un régime de diffusion, étaient obtenus dans toutes ces conditions opératoires et que la pression de l'agent activant pouvait être modifiée dans de très larges

limites sans répercussion sur la cinétique de croissance et la morphologie des revêtements.

II.1.1 - Composition des revêtements

L'examen de coupes métallographiques, la diffraction X et la microanalyse à la sonde électronique, ont confirmé que tous les revêtements réalisés dans les conditions précédentes étaient constitués en majeure partie d'une couche de disiliciure quadratique, de type C 11b (*figure 3*).

Une couche intermédiaire de siliciure Mo_5Si_3 apparaît également ; sa croissance est favorisée par l'élévation de la température de traitement mais elle reste toujours très mince par rapport à la couche superficielle : elle n'est pratiquement pas visible jusqu'à 1000°C et le rapport des épaisseurs

$$\frac{e_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}}{e_{\text{MoSi}_2}}$$

qui est sensiblement constant au cours d'une siliciuration isotherme, atteint seulement 4 % à 1350°C .

En ce qui concerne le composé Mo_3Si , sa formation n'est jamais décelable.

On peut également remarquer que les revêtements de disiliciure, qui sont très uniformes, présentent toujours une structure basaltique (*figure 3*); ce type de cristallisation est fréquent dans les couches résultant d'un processus de diffusion.

Leur microanalyse à la sonde électronique n'a pas permis d'y déceler une variation de composition. Nous avons pourtant essayé d'accroître la précision des mesures en procédant sur plusieurs échantillons à des séries de comptages le long de lignes parallèles aux interfaces et situées à différents niveaux de la couche ; cette méthode atténue l'influence des perturbations dues aux accidents de relief.

II.1.2 - Cinétique de siliciuration

Les systèmes étudiés présentent deux caractéristiques qui permettent de suivre la croissance des revêtements non seulement par des mesures d'épaisseur mais aussi, et plus simplement, par gravimétrie :

- la fraction du silicium qui se combine sous forme de Mo_5Si_3 est toujours très faible, voisine de 2 % à 1350°C.
- la dissolution de cet élément dans le molybdène est négligeable.

L'erreur commise en reliant l'épaisseur de la couche de disiliciure à l'augmentation de poids par unité de surface est donc acceptable, compte-tenu des précisions relatives des mesures gravimétriques et micrographiques. De ce fait, les deux méthodes ont été utilisées indifféremment.

L'étude cinétique a eu pour premier objectif de comparer le comportement des différents échantillons de molybdène disponibles, dans les mêmes conditions de traitement. Des résultats très voisins ont été obtenus, montrant que la siliciuration est peu sensible aux caractéristiques suivantes du métal :

- son mode de préparation, frittage ou fusion sous vide,
- sa cristallisation, même en cas d'écrouissage,
- son état de surface.

On peut remarquer, à ce propos, que la diffusion atténue nettement les irrégularités qui sont éventuellement présentes à la surface des pièces traitées et que les interfaces du revêtement sont généralement très réguliers.

Une étude comparative a été ensuite effectuée avec les trois procédés A, B et C.

Comme il a déjà été signalé, il s'est avéré que la pression de tétrachlorure de silicium pouvait être modifiée dans un large domaine sans affecter la siliciuration : aucun effet n'a été constaté entre 80 et 200 torrs dans les procédés A et B.

Ce résultat indique bien que le transport chimique du silicium n'est pas le processus le plus lent et il a permis de fixer la pression d'introduction de l'agent activant à 80 torrs. (Cette valeur est commode car elle correspond à la pression de vapeur du tétrachlorure à 0°C).

La prépondérance du processus de diffusion est d'ailleurs confirmée par les cinétiques de siliciuration isotherme traduites sur *les figures 4, 5 et 6* ; ces figures correspondent à chacun des trois procédés utilisés et elles représentent les variations du gain de poids des échantillons par unité de surface en fonction de la racine carrée de la durée du traitement. Les trois séries d'isothermes sont bien linéaires ; les coefficients angulaires correspondants sont sensiblement égaux et leurs variations, en fonction de la température, obéissent à une loi exponentielle d'Arrhénius.

Ces résultats gravimétriques ont été vérifiés par des mesures d'épaisseur et ont permis d'établir la loi de formation des revêtements de disiliciure sur molybdène pur. Celle-ci est représentée sur *la figure 7* et elle s'exprime comme suit :

$$e = 27000 \exp.(-9600/T) t^{\frac{1}{2}}$$

e étant l'épaisseur de la couche en microns, t la durée de traitement en heures et T la température absolue.

Ainsi les procédés utilisés paraissent bien adaptés à la réalisation de la siliciuration en régime diffusionnel et leur qualité la plus remarquable est certainement leur faculté d'assurer un apport uniforme du silicium même lorsque le métal et le ciment ne sont pas en contact, comme dans le mode opératoire B.

On doit toutefois remarquer que les isothermes ne passent pas toutes par l'origine, avec des écarts nettement plus importants chez celles de la troisième série établie dans les conditions C (*figure 6*).



FIGURE 3
Revêtement réalisé sur molybdène pur en
5 heures à 1350°C.

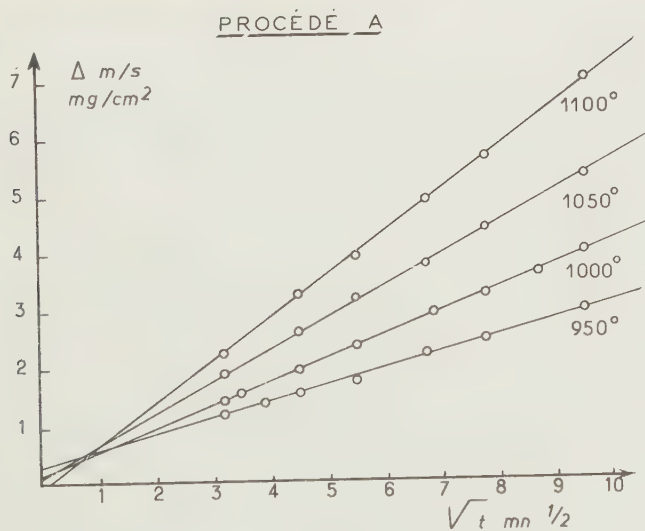


FIGURE 4
Isothermes de siliciuration du molybdène pur (Procédé A).

PROCÉDÉ B

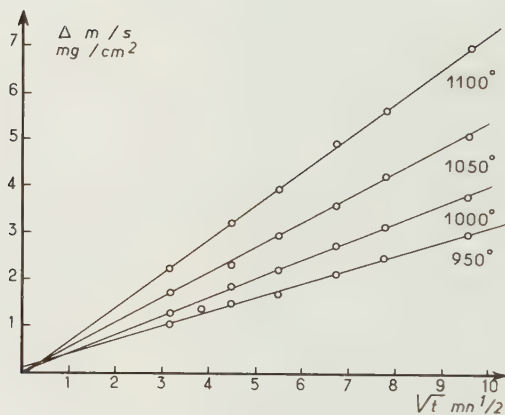


FIGURE 5

Isothermes de siliciuration du molybdène pur (Procédé B).

PROCÉDÉ C

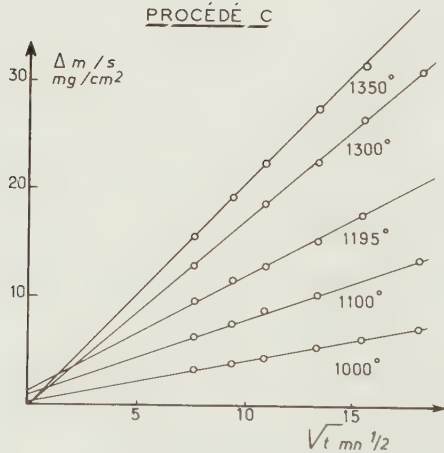


FIGURE 6

Isothermes de siliciuration du molybdène pur (Procédé C)

Ceux-ci pourraient donc correspondre à la période initiale de chauffage des ampoules scellées alors que, rappelons-le, les systèmes de cémentation de la série A et B étaient portés à la température de traitement avant l'introduction de l'agent activant et partant le début de la réaction. Pourtant l'ordonnée à l'origine des isothermes est le plus souvent positive et une telle déviation est évidemment incompatible avec un retard de la siliciuration.

D'autre part, la comparaison de nos résultats avec les données bibliographiques (*figure 7*) fait ressortir des écarts très importants entre certaines déterminations. En particulier, d'après les indications de P.R. Gage et R.W. Bartlett (22), la vitesse de siliciuration serait au moins deux fois plus grande, à certaines températures, que celle que nous avons observée.

Ces divergences sont évidemment incompatibles avec un régime de diffusion. Certaines observations sur le comportement des alliages et les informations obtenues sur la cinétique de siliciuration à basse température nous permettent de proposer une explication et ce problème sera repris ultérieurement.

II.1.3 - Processus de diffusion

Les couches de disiliciure ne présentent pas de gradient de composition décelable et aucune indication n'a été donnée sur le gradient de potentiel chimique ; il était donc impossible d'atteindre le coefficient d'interdiffusion dans ce composé.

Par contre, à la suite de l'étude de la siliciuration à basse température, certains résultats nous ont incité à réaliser l'essai suivant qui a fourni des renseignements intéressants sur le mécanisme de formation du revêtement.

L'expérience comportè deux traitements successifs de siliciuration, le premier étant effectué entre 700 et 750°C, le second à 1100°C dans les conditions habituelles.

Le revêtement obtenu apparaît formé de deux zones, également constituées de disiliciure quadratique, mais qui se distinguent nettement par leur cristallisation (*figure 8*):

- une zone superficielle à cristallisation équiaxe qui, comme il sera vu plus loin, est caractéristique de la siliciuration à basse température et s'est donc formée au cours du premier traitement,
- une zone basaltique adjacente au métal qui s'est formée en régime de diffusion à 1100°C.

Cette configuration montre donc que la siliciuration se produit à l'interface métal-revêtement et résulte d'une diffusion préférentielle du silicium dans le disiliciure.

Cette conclusion confirme les résultats de la méthode des témoins inertes utilisée par P.R. Gage et R.W. Bartlett (22).

II.2 - SILICIURATION DES ALLIAGES Mo - 0,5 Ti et TZM

La siliciuration des alliages Mo - 0,5 Ti et TZM a été également examinée entre 950 et 1350°C.

Comme il s'était avéré, dans le cas du molybdène, que le mode d'apport du silicium n'avait pas d'effet marqué sur la cinétique de croissance des revêtements, seul le procédé C a été utilisé ; les échantillons métalliques étaient donc traités dans des ampoules de quartz, scellées après introduction du tétrachlorure de silicium à la température ambiante et sous 80 torrs.

Par contre, deux qualités d'alliages, préparées par frittage et fusion sous vide, ont été examinées et leur comportement s'est révélé très différent.

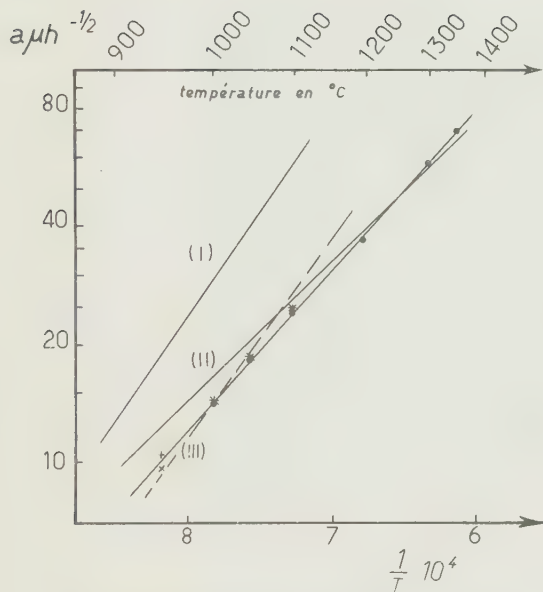


FIGURE 7

Représentation des lois de siliciuration
du molybdène pur : $\log(e/tD^{1/2}) = f(1/T)$
établies par différents auteurs :

I (22); II (23) ; III (24).



FIGURE 8

Revêtements résultant de deux traitements
successifs : 10 heures à 690°C,
4 heures à 1100°C.

II.2.1 - Structure des revêtements

Sur tous les échantillons métalliques, les revêtements sont encore constitués presque exclusivement d'une couche de disiliciure, avec une couche intermédiaire très mince de Mo_5Si_3 .

Ils sont d'ailleurs sensiblement identiques sur les alliages Mo - 0,5 Ti et TZM de même origine mais ils présentent par contre de nettes différences de cristallisation suivant le mode de fabrication du substrat : frittage ou fusion sous vide.

Sur les alliages frittés, les couches de disiliciure sont très régulières et elles ont la structure basaltique déjà observée avec le molybdène pur (*figure 9 a et b*).

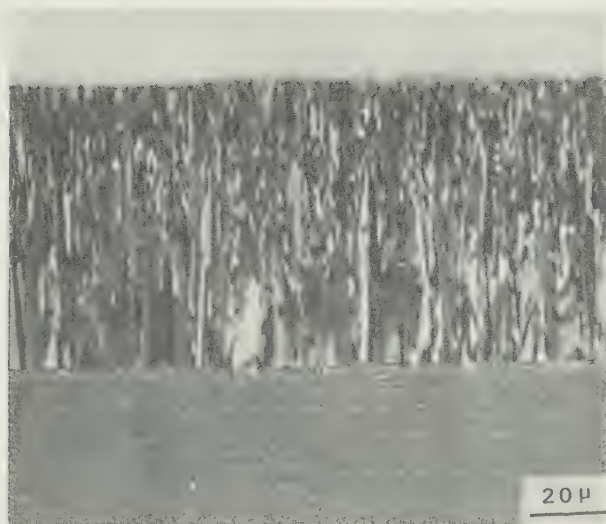
Les revêtements formés sur les alliages fondus sous vide sont beaucoup moins uniformes et, bien qu'étant encore constitués de disiliciure quadratique, ils présentent souvent deux zones (*figure 10 a et b*):

- une zone basaltique adjacente au métal,
- une zone superficielle à petits grains équiaxes et souvent très irrégulière.

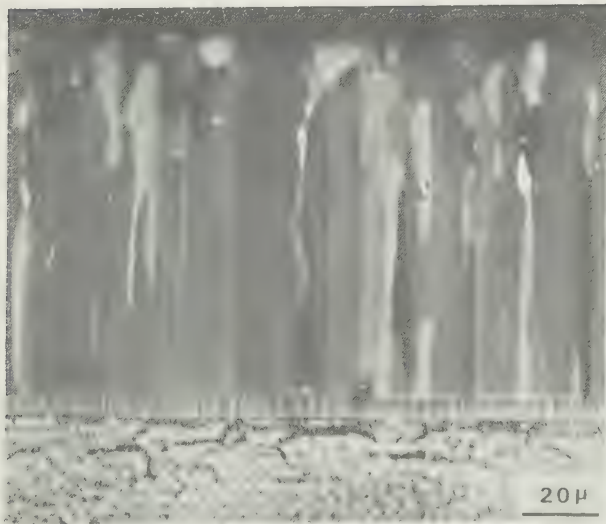
Celle-ci est d'autant plus épaisse que la température de traitement est plus basse et elle devient très importante, au moins par endroits, à 1000°C (*figure 10 a*).

La comparaison des *figures 8 et 10* montre clairement l'analogie entre les structures de ces revêtements et de ceux formés par deux traitements successifs à basse puis à haute température.

Ces observations permettent donc de supposer qu'une réaction se produit sur les alliages Mo - 0,5 Ti et TZM fondus sous vide au cours de leur chauffage.



a



b

FIGURE 9

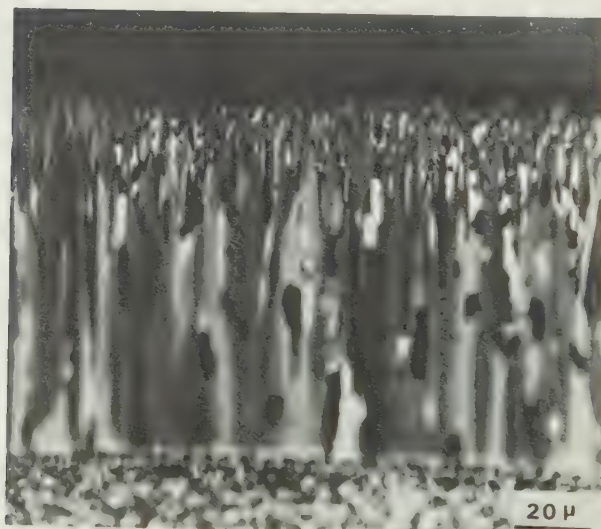
Revêtements réalisés sur des alliages frittés.

a) Mo - 0,5 Ti traité 13 heures à 1100°C

b) TZM traité 3h. 50 à 1300°C



a) en 6 heures à 1000°C



b) en 6h. 45 à 1200°C

FIGURE 10

Revêtements réalisés sur TZM fondu

La répartition du titane dans les revêtements a été également examinée à la microsonde électronique et nous avons été surpris de constater qu'elle était différente suivant la température de siliciuration.

Dans les revêtements formés sur les alliages Mo - 0,5 Ti et TZM à température inférieure ou égale à 1200°C, le titane est finement dispersé et sa répartition est uniforme (*figure 11*). Sa concentration a été mesurée : les résultats voisins de 0,4 % correspondent sensiblement à la teneur des alliages.

Dans les revêtements réalisés à 1300°C, la répartition est au contraire irrégulière (*figure 12*).

On observe en effet la présence d'inclusions très riches en titane dans une zone superficielle ; leur analyse est délicate en raison de leur petite taille mais elle permet de supposer qu'elles sont constituées du disiliciure ternaire $(\text{Mo}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{Si}_2$; le domaine d'homogénéité de cette phase est assez étendu à 1300°C, $0,4 \leq x \leq 0,9$ environ, et sa structure est hexagonale de type C 40 (30).

Ces inclusions sont situées dans une matrice de disiliciure de molybdène qui est appauvrie corrélativement en titane ; la concentration de ce métal y est voisine de 0,1 % alors qu'elle retrouve une valeur normale de 0,4 % dans la partie inférieure du revêtement.

Il est vraisemblable que la formation de disiliciure ternaire est due à un processus secondaire de réaction à l'état solide qui se produit à l'intérieur du revêtement entre les disiliciures de molybdène et de titane ; ce mécanisme expliquerait que cette phase soit concentrée à la surface du revêtement, c'est-à-dire dans la partie la plus ancienne ; la réaction à l'état solide doit être assez lente même à 1300°C puisqu'aucun phénomène analogue n'est observé à plus basse température.



FIGURE 11

Revêtement réalisé sur TZM en 5 heures 30 à 1200°C ; image de rayons X Ti K_{α} .



FIGURE 12

Revêtement réalisé sur Mo - 0,5 Ti en 3 heures 50 à 1300°C ; image de rayons X Ti K_{α} .

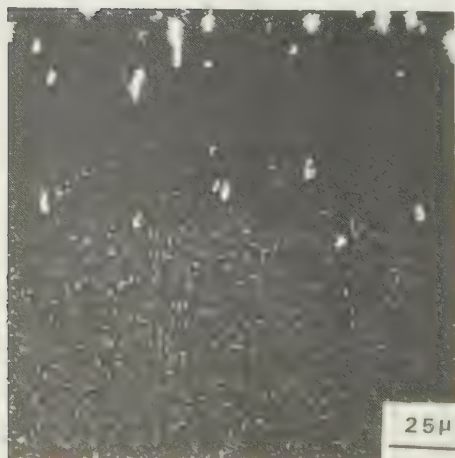


FIGURE 13

Revêtement réalisé sur Mo - 0,5 Ti en 2h.25 à 1300°C ; image de rayons X Ti K_{α} .

Enfin, il est à remarquer que la répartition de ces inclusions superficielles paraît être moins uniforme dans les alliages frittés. Dans ceux-ci, nous avons également observé d'autres ségrégations de titane dans une zone voisine du métal (*figure 13*) ; la composition de ces dernières n'a pu être établie avec certitude mais elles paraissent plus riches en titane et nettement appauvries en molybdène et en silicium par rapport aux inclusions superficielles.

II.2.2 - Cinétique de siliciuration

Les cinétiques de siliciuration des alliages Mo - 0,5 Ti et TZM frittés, sont très voisines l'une de l'autre et elles correspondent sensiblement à un régime diffusionnel ; les isothermes de croissance du revêtement de disiliciure sont paraboliques, et les constantes de vitesse varient en fonction de la température suivant une loi d'Arrhénius.

Les lois de croissance, représentées sur la *figure 14*, s'expriment comme suit :

- sur l'alliage Mo - 0,5 Ti :

$$e = 120000 \exp (- 12800/T) t^{\frac{1}{2}}$$

- sur l'alliage TZM :

$$e = 124000 \exp (- 13400/T) t^{\frac{1}{2}}$$

e étant l'épaisseur de la couche en microns, t la durée de traitement en heures et T la température absolue.

Ces lois sont assez différentes de celle qui correspond au métal pur (*figure 14*).

Le comportement des alliages fondus sous vide est beaucoup moins simple que celui des précédents car l'établissement du régime de diffusion est alors précédé par une réaction parasite.

En effet, bien qu'elles soient sensiblement linéaires, les courbes représentatives des variations isothermes des carrés de l'épaisseur du revêtement ou du gain de poids par unité de surface en fonction du temps, ne passent plus par l'origine. Leurs ordonnées initiales sont positives et d'autant plus grandes que la température de traitement est plus basse ; ce phénomène est illustré par *la figure 15* qui représente l'isotherme de siliciuration des alliages à 1000°C.

Il sera vu dans la deuxième partie de ce travail que les traitements de siliciuration gazeuse peuvent être très actifs à basse température pour le molybdène et surtout pour ses alliages ; ceux-ci présentent eux-mêmes des différences de comportement, les échantillons fabriqués par fusion sous vide paraissant les plus réactifs. Les résultats à ce sujet s'accordent avec les particularités de la cinétique de croissance et de la morphologie des revêtements réalisés sur les alliages fondus entre 1000 et 1300°C. Une siliciuration parasite rapide se produit certainement au cours de la mise en température de ces échantillons et les résultats obtenus dans ce cas ne sont plus représentatifs du processus de diffusion étudié.

II.3 - SILICIURATION DU TUNGSTENE PUR

La siliciuration du tungstène a été étudiée entre 1100 et 1300°C en réalisant des traitements en ampoules scellées suivant le mode opératoire C. Les résultats obtenus sont caractéristiques d'un régime de diffusion :

- les revêtements sont constitués essentiellement d'une couche basaltique de disiliciure (*figure 16*),
- les cinétiques de croissance isotherme sont de type parabolique (*figure 17*) et suivent une loi d'Arrhénius.

La loi de siliciuration est représentée sur *la figure 18*. Elle s'écrit :

$$e = 192000 \exp (- 11800/T) t^{\frac{1}{2}}$$

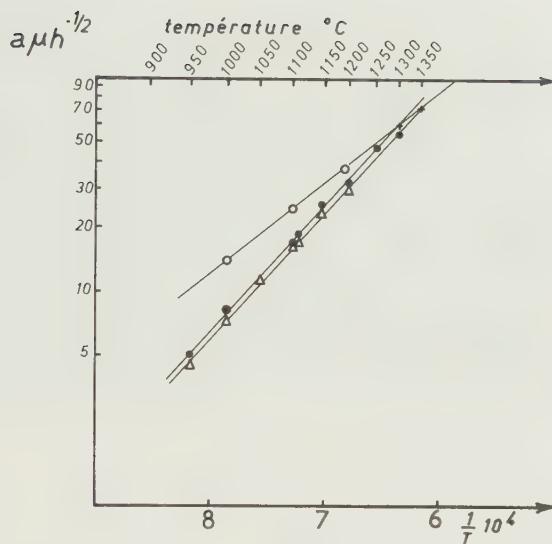


FIGURE 14

Représentation des lois de siliciuration : $\log(e/t^{1/2}) = f(1/T)$, du molybdène (O) et de ses alliages frittés : Mo - 0,5 Ti (●) et TZM (Δ).

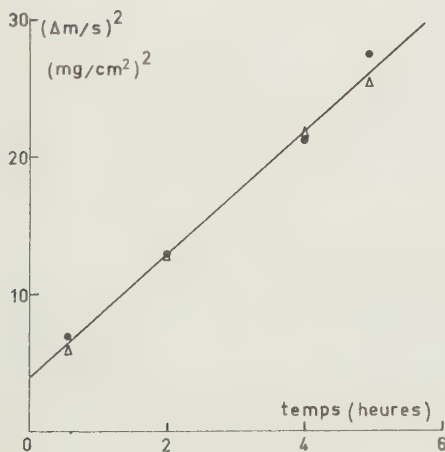


FIGURE 15

Siliciuration à 1000°C des alliages fondus : Mo - 0,5 Ti (●) et TZM (Δ).



FIGURE 16

Revêtement réalisé sur tungstène en 4 heures à 1300°C.

e étant l'épaisseur de la couche de disiliciure en microns, t la durée de siliciuration en heures, T la température absolue.

Ce résultat est voisin de celui de P.R. Gage et R.W. Bartlett (22) mais les deux études sont en désaccord sur les vitesses relatives de siliciuration du molybdène et du tungstène.

Il ressort en effet de notre travail que la siliciuration du tungstène est nettement plus rapide que celle du molybdène en régime de diffusion. Cette conclusion a été confirmée par celle d'une étude effectuée par R. Pichoir (25).

II.4 - DISCUSSION DES RESULTATS

En définitive, ce travail a montré que si la réalisation de la siliciuration en régime diffusionnel ne présente pas de difficultés dans le cas du tungstène, il n'en est pas de même pour le molybdène pur et surtout allié. Pour

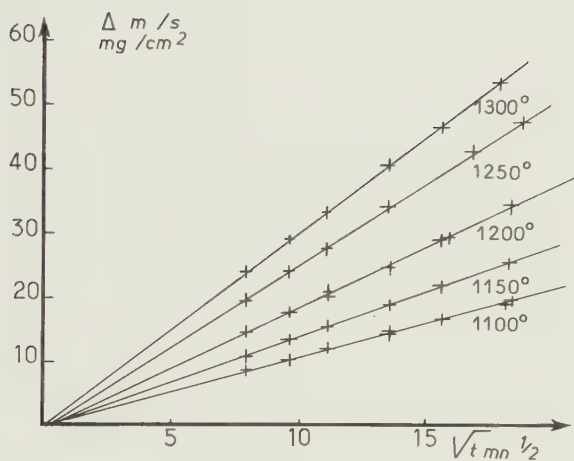


FIGURE 17

Isothermes de siliciuration du tungstène pur.

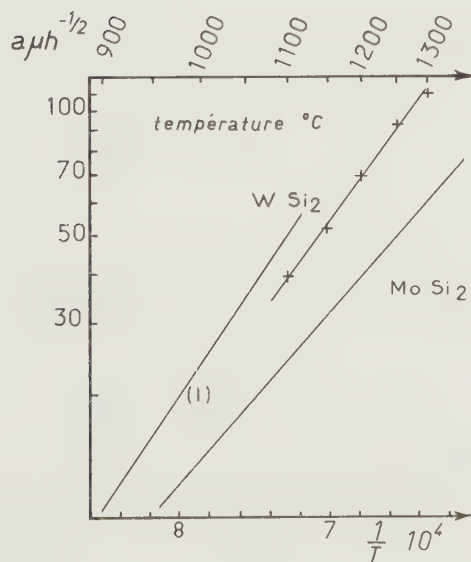


FIGURE 18

Lois de siliciuration du molybdène et du tungstène. I(22).

ces matériaux, en effet, une réaction très rapide peut se produire au cours de la mise en température du système de cémentation ; elle provoque la formation d'une couche de disiliciure qui est souvent très irrégulière et qui peut être très épaisse.

Cette siliciuration parasite, qui se produit entre 650 et 900°C environ, est d'autant plus importante que l'inertie thermique du système est plus grande et que l'agent activant utilisé est plus efficace à basse température ; c'est le cas en particulier pour les caisses de cémentation de grandes dimensions et pour certains fluorures tels que le trifluorure d'aluminium hydraté ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (25).

D'autre part, nous avons constaté que les alliages Mo - 0,5 Ti et TZM, surtout le lot fabriqué par fusion sous vide, sont plus réactifs que le molybdène pur à basse température et donc plus sensibles à ce phénomène.

Les erreurs ainsi introduites dans la détermination des lois de croissance du disiliciure en régime diffusionnel peuvent être à l'origine des divergences relevées entre les résultats de différents auteurs.

En particulier, les vitesses de croissance anormalement fortes reportées par P.R. Gage et R.W. Bartlett peuvent s'expliquer par le choix des conditions opératoires : gros échantillons, domaine de température examiné (900 - 1100°C) très voisin de celui où se produit la réaction parasite, utilisation d'un halogénure très réactif, le fluorure de sodium.

Il convient d'ailleurs de souligner qu'une anomalie initiale dans la siliciuration peut passer inaperçue si l'on se contente d'effectuer une seule série de traitements isochrones à différentes températures pour établir la loi de croissance ; même si ces résultats sont en principe suffisants pour caractériser un régime de diffusion, il est nécessaire, dans le cas du molybdène et de ses alliages, de s'assurer que les isothermes ne présentent aucune déviation à l'origine et que les couches de disiliciure ont bien la structure basaltique caractéristique.

Dans les traitements de protection, il est naturellement utile de contrôler avec une bonne précision la croissance du revêtement et il convient donc d'éviter, ou au moins de minimiser, les perturbations précédentes. A cet effet, le plus simple est de choisir comme agent activant, un halogénure non réactif à basse température tel que le fluorure de calcium, le difluorure de chrome ou le trifluorure d'aluminium anhydre. Une autre solution consiste à utiliser un halogène ou un halogénure volatil tel que le tétrachlorure de silicium ou le chlorure d'hydrogène, et à l'introduire seulement lorsque le système de cémentation a été porté à une température convenable comprise entre 1000 et 1300°C ; cette technique est toutefois d'une mise en oeuvre plus délicate.

CHAPITRE III

SILICIURATION DU MOLYBDENE PUR ET ALLIE

A TEMPERATURE INFERIEURE A 950°C.

III.1 - INTRODUCTION

Lors de l'étude consacrée à la siliciuration du molybdène et de ses alliages, entre 950 et 1350°C, il avait été observé que le régime de diffusion pouvait être perturbé par un phénomène parasite se produisant au début du traitement.

Des essais effectués à 900 puis à 850°C, avaient d'ailleurs conduit à des résultats particuliers : les cinétiques de croissance des revêtements correspondaient de moins en moins bien à une loi parabolique et commençaient à manifester une nette sensibilité au procédé de siliciuration utilisé et en particulier à la pression de l'agent activant.

Ces anomalies nous ont amené à envisager l'existence d'un régime de siliciuration différent à basse température, et afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué, suivant le procédé A, une série d'essais isochrones, de 15 heures, entre 650 et 850°C. Les gains de poids par unité de surface ont été mesurés et nous les avons comparés aux valeurs calculées aux mêmes températures à partir de la loi de siliciuration en régime diffusionnel.

Les résultats de ce travail sont illustrés par la figure 19 et ils confirment bien que des phénomènes particuliers se produisent au-dessous de 850 ou 900°C. Le maximum de la courbe expérimentale entre 700 et 730°C témoigne

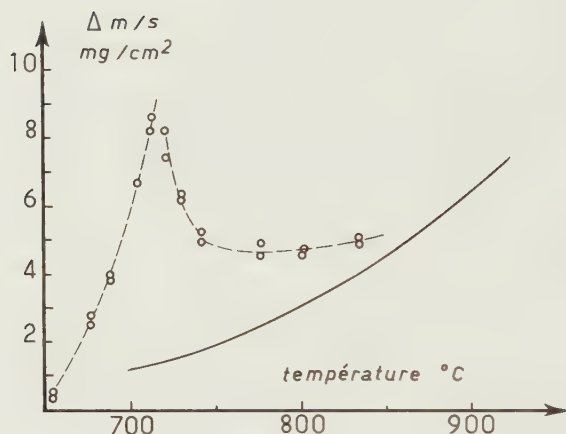


FIGURE 19

Gain de poids du molybdène après des traitements de siliciuration de 15 heures.

d'un net accroissement de la réactivité du métal et du silicium ; la siliciuration à 710 - 720 $^{\circ}C$ se traduit par le même gain de poids qu'un traitement de diffusion effectué à environ 950 $^{\circ}C$.

Le mécanisme et la cinétique de la réaction méritaient donc d'être précisés.

D'autre part, l'examen par diffraction X de certains revêtements réalisés à basse température indiquait la présence d'une phase inconnue en plus du disiliciure quadratique.

Ce nouveau composé étant probablement à l'origine de la différence de comportement du molybdène suivant la température de siliciuration, il nous a paru utile d'essayer de l'isoler et de le caractériser.

Ceci était plus facilement réalisable dans le cas de poudres et nous avons donc été amené à étudier conjointement la siliciuration du métal à l'état divisé et massif.

III.2 - SILICIURATION DU MOLYBDENE DIVISE

En présence de son tétrachlorure, le silicium réagit avec le molybdène divisé à des températures peu élevées, à partir de 500°C environ.

Dans ces conditions, une modification structurale du disiliciure a été observée et une variété hexagonale de ce composé, de type C 40, a pu être préparée à l'état pur et caractérisée. La cinétique de siliciuration a été également examinée.

Cette étude a été facilitée par la mise en oeuvre de méthodes chimiques de séparation et de dosage des produits de réaction ; celles-ci sont résumées ci-dessous.

III.2.1 - Séparation et dosage des produits de siliciuration

L'analyse chimique permet de déterminer avec une bonne précision, la concentration en métal d'un alliage binaire quelconque de molybdène et de silicium, ainsi que sa teneur en disiliciure.

Dosage du molybdène

Tous les alliages sont solubles dans les mélanges d'acides nitrique et fluorhydrique. Après transformation en sulfate et réduction par l'amalgame de zinc liquide, le métal est dosé par volumétrie.

Détermination de la concentration en silicium

Le dosage gravimétrique du silicium étant peu précis, la concentration en cet élément a été généralement évaluée par différence à partir des résultats du dosage du métal.

Séparation du disiliciure

Grâce à son inertie chimique, le disiliciure peut être séparé de toutes les autres phases du système binaire molybdène-silicium.

Le molybdène et les siliciures Mo_3Si et Mo_5Si_3 sont attaqués par des solutions diluées d'acides chlorhydrique et nitrique. A partir d'un produit pulvérisé, ces trois phases sont dissoutes en quelques minutes à 80°C , alors que le disiliciure reste inaltéré.

La solution d'attaque contient donc la fraction du métal non combiné sous forme de disiliciure ; celle-ci peut être déterminée par une analyse volumétrique classique et, dans la suite du texte, nous la désignerons par $1 - \alpha$.

De plus, les bases en solution même assez concentrée sont sans action sur le disiliciure. Un traitement à la soude diluée permet donc d'isoler ce composé à partir d'un produit comportant un excès de silicium.

Par contre, il ne nous a pas été possible de séparer les uns des autres, le molybdène et les siliciures Mo_3Si et Mo_5Si_3 ; la détection de ces phases dans les produits de siliciuration a seulement été faite par examen radiocristallographique.

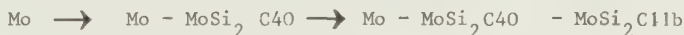
III.2.2 - Préparation et identification de la variété hexagonale du disiliciure

Différents échantillons ont été soumis à des essais de siliciuration entre 500 et 1000°C : des mélanges de poudres dont la composition Mo/Si variait entre $5/3$ et $1/4$, ainsi que de la poudre de molybdène et du silicium en gros grains, le métal et le métalloïde étant alors mélangés ou simplement juxtaposés.

Tous les traitements ont été effectués dans des ampoules de quartz, soigneusement dégazées à température croissante jusqu'à 500°C , puis scellées après introduction du tétrachlorure à 25°C et sous une pression de 80 torrs.

Aux températures supérieures à 800°C, la siliciuration est très rapide et seules les phases déjà connues sont décelables.

Par contre, aux températures plus basses, on observe toujours la formation transitoire d'une nouvelle phase que nous avons identifiée comme étant une variété hexagonale, de type C 40, du disiliciure ; dans ce domaine, l'évolution de la siliciuration au cours d'un traitement isotherme peut être schématisée comme suit :



A 800°C, cette variété C 40 est formée en très faible quantité et elle disparaît rapidement au profit du disiliciure quadratique.

Toutefois, le temps pendant lequel elle constitue le seul produit de la siliciuration augmente nettement quand on abaisse la température de réaction ; le taux de transformation correspondant du molybdène croît dans le même sens. Ces résultats sont illustrés par le tableau 2, dans lequel le taux de transformation du métal en disiliciure C 40 et C 11b est désigné par α .

Entre 600 et 550°C, les réactions sont très lentes, mais des expériences poursuivies pendant plusieurs jours (7 à 14 suivant la température) permettent d'obtenir des produits suffisamment riches en la phase hexagonale et contenant comme seules impuretés du molybdène et du silicium résiduels.

Cette phase a pu être obtenue à l'état pur à partir de ces poudres car son comportement vis-à-vis des réactifs en solution est identique à celui du disiliciure quadratique ; ces deux variétés résistent bien aux acides minéraux même oxydants ainsi qu'aux solutions alcalines moyennement concentrées.

Ainsi, dans les produits de réaction entre molybdène et silicium en poudres mélangées, le silicium a pu être éliminé quantitativement par un traitement à la soude diluée ; cette opération a été remplacée par un simple

TABLEAU 2

Essais de siliciuration du molybdène à basse
température.

Mélange traité	Conditions de réaction		Mo siliciuré (100 α)	Produits				
	Température (°C)	Temps (mn.)		Phases présentes				
				Mo	C 40	C 11b	Si	
1 Mo - 4 Si	750	10	3,2	+	+		+	
		20	3,8 ₅	+	+		+	
		25	14,6	+	+	+	+	
		30	20,8	+	+	+	+	
		35	42,3	+	+	+	+	
		40	57,5	+	+	+	+	
		50	78,0	+	+	+	+	
		60	99,6			+		
	700	75	12,8	+	+		+	
		90	20,9	+	+	+	+	
		115	33,4	+	+	+	+	
		140	50,7	+	+	+	+	
		180	67,7	+	+	+	+	
		205	80,5 ₅	+	+	+	+	
		240	98,4		+	+		
	650	3 x 60	8,9	+	+		+	
		4 x 60	8,7	+	+		+	
		6 x 60	14,3	+	+		+	
		7 x 60	18,4	+	+		+	
		8 x 60	19,8	+	+	+	+	
		12 x 60	37,8	+	+	+	+	
		16 x 60	50,1	+	+	+	+	
		22 x 60	74,4	+	+	+	+	
	1 Mo - 2 Si	630	75 x 60		+	+	+	
		600	140 x 60		+	+	+	
		570	168 x 60		+	+	+	
		560	168 x 60		+	+		+
		560	336 x 60		+	+		+
		545	336 x 60		+	+		+
1 Mo - 1 Si	560	168 x 60		+	+		+	
2 Mo - 3 Si	560	168 x 60		+	+		+	
Mo et Si juxtaposés	560	336 x 60		+	+			

trriage mécanique lorsque le métalloïde était utilisé sous forme de gros grains.

La dissolution du molybdène par attaque à l'eau régale s'est toutefois avérée plus difficile que dans les poudres résultant d'une siliciuration à plus haute température et constituées d'un mélange du métal et de la forme quadratique du disiliciure. Pour séparer totalement les deux constituants des produits de basse température, il faut procéder à une série d'attaques alternées avec des broyages prolongés de la poudre ; en général, c'est seulement après le sixième traitement de ce type que le métal n'est plus détecté dans la solution d'attaque par le test au xanthate de potassium (*figure 20*).

Ces difficultés laissaient supposer que dans les poudres partiellement siliciurées à basse température, une fraction du molybdène résiduel est peu accessible et pourrait donc se trouver dispersée à l'intérieur du siliciure C 40 ; comme il sera vu plus loin, cette hypothèse a été ensuite confirmée par l'examen des revêtements formés sur le métal massif.

Une fois le molybdène libre éliminé, les résidus solides ont été analysés ; leurs teneurs en métal, comprises entre 63 et 63,5 % correspondent bien à la formule MoSi_2 .

La structure cristalline a été déduite des diagrammes de poudres, en montage Seeman-Bohlin. Les produits de très basse température sont mal cristallisés et les raies de leurs spectres, qui sont très larges, ne se prêtent pas à des mesures précises de paramètres. Pour celles-ci, il était donc préférable d'utiliser des échantillons préparés à 650°C, même s'ils contenaient aussi du disiliciure quadratique.

Le système de raies caractéristiques de la phase étudiée a fait l'objet de plusieurs déterminations dont les résultats sont présentés dans le tableau 3. Il correspond à un réseau hexagonal, du type C 40, qui a pour paramètres :

$$a = 4,60_5 \overset{\circ}{\text{Å}} \qquad c = 6,55_9 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

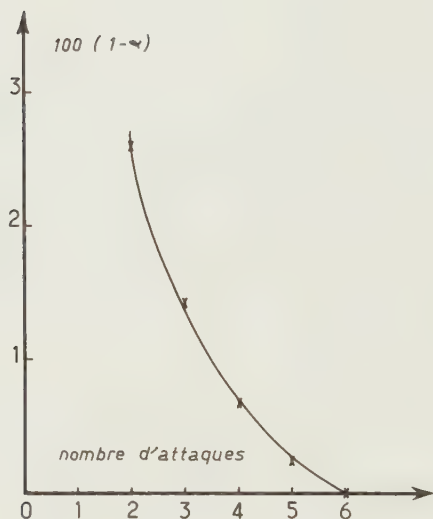


FIGURE 20

Purification du disiliciure de molybdène.

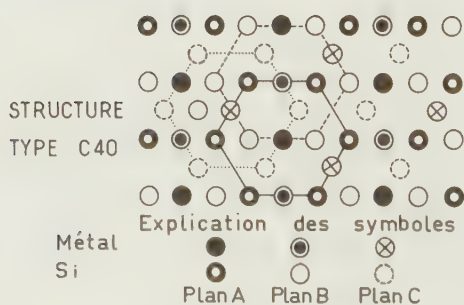
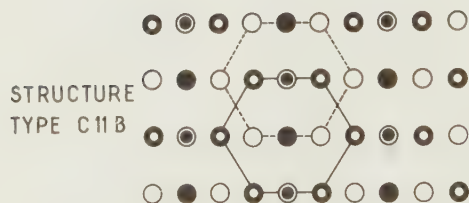


FIGURE 21

Comparaison des structures de type C 11b et C 40.

III.2.3 - Remarques sur la transformation allotropique du disiliciure de molybdène

Les structures des disiliciures formés à partir des métaux des groupes VI_A, V_A et du titane, sont de trois types : C 11b, C 40 et C 54.

Leurs constitutions obéissent à un principe uniforme établi par Wallbaum (31). L'élément constitutif est un empilement compact dans un plan des deux sortes d'atomes, que l'on peut superposer suivant des arrangements divers. C'est ainsi que les trois types C 11b, C 40 et C 54, à savoir les structures de MoSi₂, CrSi₂ et TiSi₂, se différencient seulement par leurs périodicités réticulaires, qui sont respectivement : ab ab, abc abc et abcd abcd ; la figure 21 permet de comparer les deux premiers qui nous intéressent plus particulièrement.

TABLEAU 3

Structure de la variété de disiliciure basse température

h k l	d _{mes.}	d _{calc.}
1 0 0	3,988	3,988
1 0 1	3,409	3,408
1 0 2	2,532	2,533
1 1 0	2,299	2,302
0 0 3	2,186	2,186
1 1 1	2,172	2,172
2 0 0	1,991	1,994
1 0 3	1,915	1,917
1 1 2	1,883	1,884
1 1 3	1,586	1,585
1 0 4	1,517	1,517
2 1 0	1,507	1,507
2 0 3	1,473	1,473
2 1 1	1,467	1,469
2 1 2	1,370	1,370

distances réticulaires correspondant à un réseau hexagonal de type C 40 ayant pour paramètres $a = 4,605 \text{ \AA}$ et $c = 6,559 \text{ \AA}$.

Du point de vue géométrique, les deux sortes d'atomes du disiliciure de molybdène se prêtent à l'arrangement correspondant au type C 40.

Les densités théoriques calculées à partir du volume des mailles élémentaires sont d'ailleurs voisines pour les deux systèmes C 40 et C 11b :

$$- d_{C\ 40} = 6,29$$

$$- d_{C\ 11b} = 6,28$$

La transformation allotropique de ce disiliciure n'est donc pas particulièrement surprenante et Berezhnoi (32) en s'appuyant sur les analogies entre chrome et molybdène, l'avait déjà estimée possible. Par la suite, Gundersen et Dreisbach (29) ont émis la même hypothèse à propos d'une phase non identifiée qu'ils avaient observée au cours de la siliciuration à basse température de l'alliage TZM.

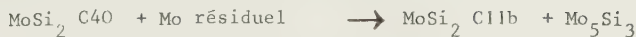
Il convient toutefois de noter que la variété C 40 est beaucoup moins stable que la forme C 11b. Celle-ci est toujours le produit final de la siliciuration du molybdène même à très basse température.

D'autre part, un recuit en atmosphère inerte provoque la recristallisation de la phase C 40 et celle-ci est très rapide au-dessus de 800°C.

Une élimination incomplète du molybdène dans la poudre de cette variété métastable peut donner lieu à des interprétations erronées au sujet de cette transformation. Nous avons en effet observé que certains échantillons de la phase C40, qui apparaissaient pourtant monophasés à l'examen par diffraction X, évoluaient par traitement thermique en un produit dont le cliché de diffraction présentait quelques raies très faibles du composé Mo_5Si_3 à côté de celles du disiliciure C 11b.

Ce résultat qui aurait pu suggérer une différence de composition entre les deux variétés allotropiques, provient en réalité d'une diffusion entre

le métal résiduel et le disiliciure, suivant :



Un processus analogue a été observé dans le cas des revêtements sur métal massif et a pu être ainsi précisé.

III.2.4 - Recherche d'une transformation allotropique analogue dans le disiliciure de tungstène

Par analogie avec celle du composé isomorphe MoSi_2 , une transformation du disiliciure de tungstène était possible.

Les dimensions des atomes métalliques sont très voisines. Les rayons correspondant à la coordinence 12, suivant la définition de Goldschmidt (33), sont égaux respectivement à :

$$r_{\text{Mo}} = 1,40 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{W}} = 1,41 \text{ \AA}$$

De plus, la concentration d'électrons de valence, qui paraît être un facteur important de la structure cristalline des disiliciures, est égale dans ceux des deux métaux (30).

Nous avons donc étudié la siliciuration du tungstène à basse température. Des mélanges de poudres de composition $\frac{\text{W}}{\text{Si}} = \frac{1}{2}$ ont été soumis à des traitements en ampoules scellées sous différentes pressions de tétrachlorure de silicium.

Quelle que soit la durée de réaction et à des températures comprises entre 600 et 1000°C, nous n'avons jamais décelé la formation d'une phase hexagonale ; les produits de la siliciuration sont uniquement les composés connus, WSi_2 et W_5Si_3 , et le tungstène est alors beaucoup moins réactif que le molybdène.

III.2.5 - Cinétique de siliciuration du molybdène à basse température

Après avoir mis en évidence la transformation allotropique du disiliciure de molybdène, il paraissait intéressant d'examiner la cinétique de siliciuration du métal à basse température, c'est-à-dire de préciser les variations du taux de transformation α du molybdène au cours de traitements isothermes.

L'homogénéisation de mélanges de poudres de composition $\frac{\text{Mo}}{\text{Si}} = \frac{1}{2}$ avait déjà été suivie au laboratoire, à différentes températures comprises entre 700 et 850°C (34).

Il était alors apparu que la siliciuration comportait toujours trois stades.

Pendant une période d'autant plus longue que la température est plus basse, il semble que la poudre réagisse très peu. L'examen radiocristallographique ne détecte aucun des siliciures Mo_3Si , Mo_5Si_3 et MoSi_2 (11b) ; seules des raies caractéristiques de la phase hexagonale apparaissent faiblement sur les diagrammes de diffraction des produits correspondant à la fin de cette "période d'induction".

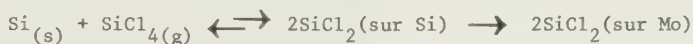
La siliciuration débute ensuite et le taux de transformation du molybdène en disiliciure croît linéairement en fonction du temps ; au début de cette période, les produits renferment seulement la variété métastable de type C 40 mais la forme quadratique apparaît ensuite et sa teneur augmente alors que celle de la première tend au contraire à diminuer.

Enfin, la siliciuration ralentit à partir de taux de transformation élevés et croissants avec la température.

L'examen de cette cinétique sigmoïde permettait d'abord de supposer que la siliciuration repose initialement sur un processus de nucléation lent conduisant à la formation du disiliciure sous forme métastable. Cette hypothèse

était difficile à vérifier avec les poudres mais elle s'est trouvée confirmée par la suite sur le métal massif.

D'autre part, la partie linéaire des courbes cinétiques pouvait indiquer que la croissance des disiliciures était ensuite conditionnée par la vitesse d'apport du silicium sur le métal suivant le processus :



La vitesse de formation du dichlorure peut être considérée comme constante tant que la poudre contient beaucoup de silicium libre, mais elle doit diminuer, dans les mélanges de composition stoechiométrique, à partir de taux de transformation élevés.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons poursuivi l'étude avec des mélanges de composition $\frac{\text{Mo}}{\text{Si}} = \frac{1}{4}$; en effet, si le ralentissement de la siliciuration était dû effectivement à celui de la formation du dichlorure dans la phase donneuse, ce phénomène devait disparaître dans un mélange enrichi en silicium.

Les isothermes de siliciuration ont été déterminées à 650, 700 et 750°C ; leurs tracés, reproduits sur *les figures 22 et 23* , confirment que la siliciuration se produit alors à vitesse constante jusqu'à ce que tout le molybdène soit transformé.

A cette différence près, la réaction se déroule de la même manière que celle des mélanges 1 Mo - 2 Si.

A la même température, les tronçons rectilignes des isothermes sont parallèles dans les deux cas ; la vitesse de siliciuration est d'ailleurs indépendante de l'état du mélange, qu'il soit tassé ou préalablement comprimé.

Le pastillage des échantillons semble par contre raccourcir la période initiale d'induction.

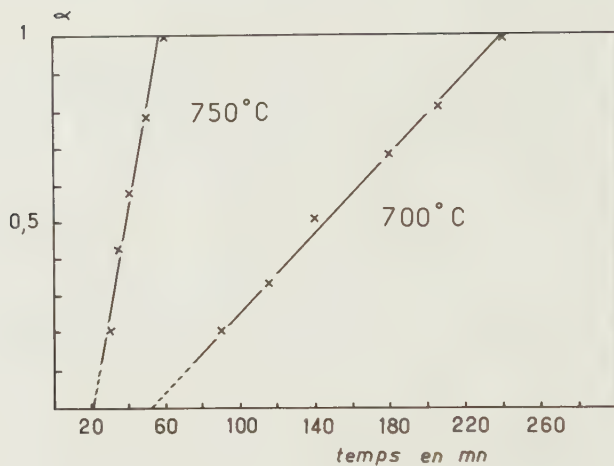


FIGURE 22

Siliciuration du molybdène pulvérulent à 750 et 700°C.

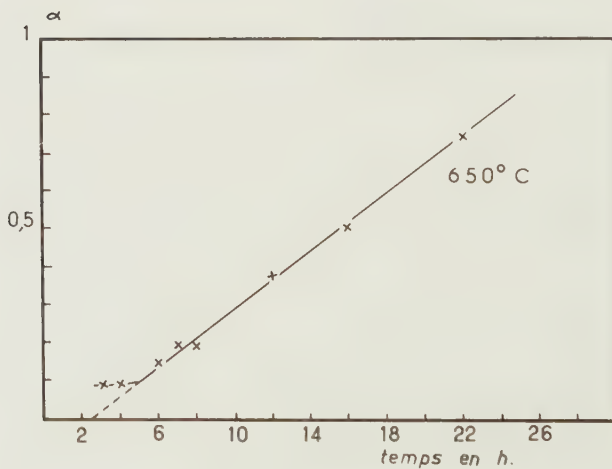


FIGURE 23

Siliciuration du molybdène pulvérulent à 650°C.

En définitive, ces résultats conduisent à décrire de la façon suivante la siliciuration du molybdène divisé à basse température :

- elle débute par un processus de nucléation très sensible à la température qui conduit à la formation de la variété, type C 40, du disiliciure.
- la couche de ce composé, une fois édifiée, se comporte comme une couche poreuse et se développe en s'enrichissant au fur et à mesure en la forme quadratique stable.

On note d'ailleurs que la siliciuration à basse température produit un gonflement très important de la poudre de molybdène et que les échantillons de disiliciure ainsi préparés ont une densité apparente beaucoup plus faible que ceux obtenus à 1000 ou 1100°C. Leur couleur est également différente ; ils sont noirâtres et non plus gris métalliques.

Les variations du taux de transformation du molybdène au cours d'un traitement isotherme s'expriment par :

$$\alpha = k (t - t_0)$$

t étant la durée de la réaction, et la cinétique est caractérisée par la constante de vitesse k de la siliciuration linéaire et la durée t_0 de la période d'induction.

Bien que le domaine de température exploré (650-750°C) ait été trop étroit pour que les variations des paramètres t_0 et k soient définies avec certitude, il semble qu'elles obéissent à des lois d'Arrhénius. Les incréments thermiques correspondants seraient voisins de :

- 38 kcal./mole pour t_0
- 78 kcal./mole pour k

Nous avons tenté de rapprocher ces valeurs des données bibliographiques sur la cinétique de la réaction de transport (35 à 37) :



mais celles-ci sont très dispersées et il serait hasardeux d'en tirer des indications supplémentaires sur le mécanisme de la siliciuration.

III.3 - SILICIURATION DU MOLYBDENE PUR ET ALLIE A L'ETAT MASSIF

Comme dans le cas du molybdène pulvérulent, la siliciuration du métal massif, pur ou allié, présente de nombreuses particularités aux températures inférieures à 900°C, en raison de la formation transitoire de la variété hexagonale métastable du disiliciure.

Elle est alors sensible à de nombreux facteurs expérimentaux que nous avons d'abord cherché à préciser.

L'étude cinétique et l'examen des revêtements ont permis de schématiser le déroulement de la réaction et nous avons ensuite essayé de définir les mécanismes de ses différentes étapes.

III.3.1 - Cinétique de siliciuration

Au-dessous de 900°C, les isothermes de siliciuration ne correspondent plus au régime diffusionnel observé à température plus élevée : les courbes représentatives du gain de poids des échantillons ont généralement la même allure de type sigmoïde.

Ceci est illustré par la figure 24 qui représente une série d'isothermes établies avec des échantillons de métal pur fabriqués par fusion sous vide (Clímax) et dans les mêmes conditions de cémentation : procédé C avec une pression d'introduction du tétrachlorure de silicium égale à 80 torrs.

On remarque que les isothermes à 720, 750 et 800°C présentent des paliers qui semblent indiquer un arrêt de la siliciuration. A plus basse température, à 690°C en particulier, ces paliers ne sont plus observés et ils sont remplacés par une forte perte de poids qui correspond à une desquamation du

revêtement ; après celle-ci, la siliciuration provoque un nouveau gain de poids, le revêtement formé s'écaille, et ainsi de suite ; cette succession de périodes de croissance et de desquamation est naturellement très irrégulière.

- Facteurs expérimentaux

a - Température

Toutes choses égales par ailleurs, la température a une grande influence sur la cinétique ; la siliciuration est de plus en plus rapide lorsque la température croît mais la valeur maximale du gain de poids diminue nettement.

b - Vitesse d'apport du silicium

La vitesse d'apport du silicium à la surface du métal est un autre paramètre important.

La cinétique de siliciuration dépend à la fois de la réactivité de l'agent activant utilisé et de sa concentration. L'influence de celle-ci ressort de l'examen de *la figure 25* sur laquelle sont représentées trois isothermes correspondant à la même température (720°C) et aux mêmes échantillons métalliques (Metallwerk fritté), mais à des pressions de tétrachlorure différentes. L'effet d'une augmentation de cette pression paraît être complexe ; la siliciuration paraît être plus rapide au début mais elle se ralentit plus vite et la valeur du maximum de gain de poids diminue.

La concentration du donneur en silicium joue également un rôle ; la dilution du métalloïde dans une poudre inerte, d'alumine par exemple, se traduit par un net ralentissement de la siliciuration (25).

c - Compositions du métal et du donneur

De plus, comme le montre *la figure 26*, le déroulement de la siliciuration peut être très différent suivant les compositions du métal et du donneur.

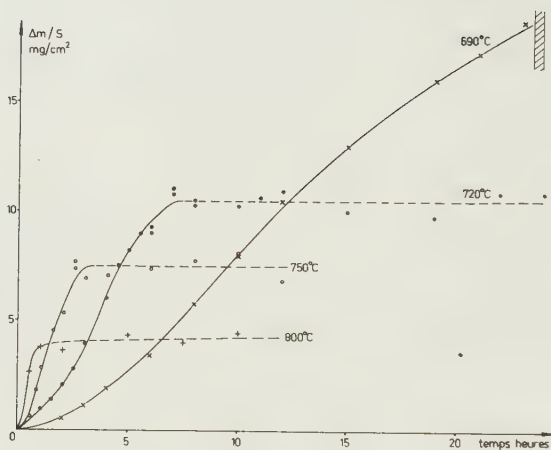


FIGURE 24

Isothermes de siliciuration du molybdène par un même ciment.

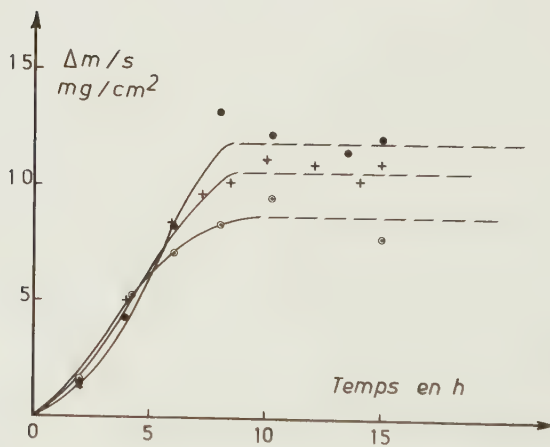


FIGURE 25

Influence de la pression du tétrachlorure de silicium sur la siliciuration du molybdène à 720°C.

P_{SiCl_4} : 25 torrs (●), 45 torrs (+), 125 torrs (⊕).

En effet, dans les mêmes conditions opératoires, il est possible de former des revêtements beaucoup plus épais sur les alliages TZM et Mo - 0,5 Ti que sur le molybdène pur, que ces matériaux aient été préparés par fusion sous vide ou frittage ; la réaction est pourtant un peu moins rapide dans le cas des alliages.

La composition du substrat métallique influe également sur la limite supérieure du domaine de température dans lequel la siliciuration ne suit pas le régime normal de diffusion. Sur *la figure 27*, on voit qu'à 850°C la cinétique de siliciuration du molybdène pur, bien qu'assez irrégulière, est déjà grossièrement assimilable à une cinétique parabolique ; au contraire, l'isotherme correspondant à l'alliage Mo - 0,5 Ti met clairement en évidence une réaction initiale importante mais de courte durée.

Dans le cas de l'alliage TZM, Gunderson et Dreisbach (29) ont d'ailleurs observé des écarts au régime de diffusion jusqu'à 870°C.

Il est donc normal que les anomalies observées dans l'étude de la siliciuration à haute température soient plus accentuées dans le cas des alliages que dans celui du métal pur.

D'autre part, la siliciuration du métal pur est très sensible à l'addition de certains éléments au silicium, que ceux-ci soient introduits à l'état libre ou sous forme de disiliciures.

Le titane accélère initialement la croissance du revêtement mais celui-ci a tendance à s'écailler alors que son épaisseur est encore assez faible.

L'addition de chrome est plus efficace car elle accroît non seulement la vitesse de siliciuration mais aussi la valeur maximale du gain de poids.

Des donneurs à 5 et 10 at. % de chrome sous forme de disiliciure, conduisent sensiblement au même résultat et la siliciuration est aussi réalisable

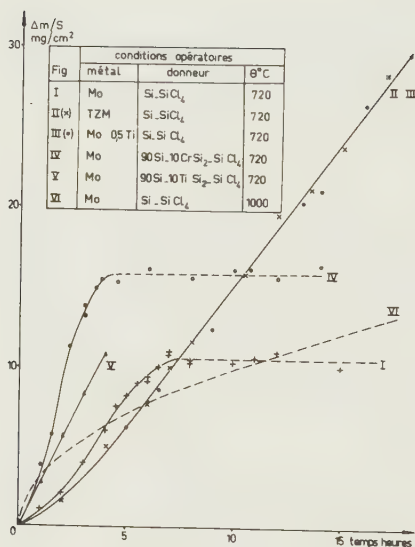


FIGURE 26

Isothermes de siliciuration dans différentes conditions opératoires.

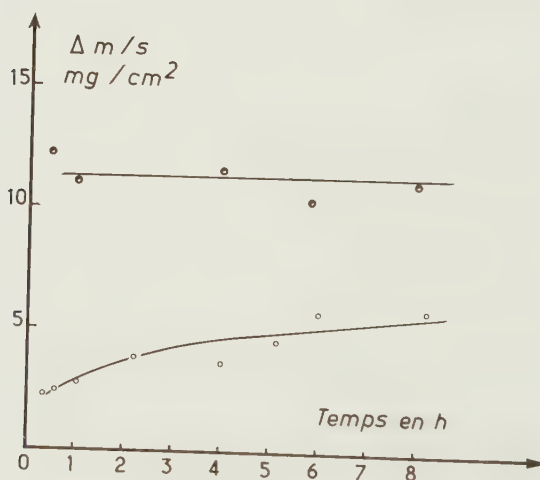


FIGURE 27

Siliciuration du molybdène (O) et de l'alliage Mo - 0,5 Ti (●) à 850°C.

avec le disiliciure de chrome pur (*figure 28*) ; dans ce dernier cas, l'interprétation de la cinétique est difficile car le donneur s'appauvrit en silicium avec formation du monosiliciure.

Les ciments à base de chrome facilitent également la siliciuration des alliages, au moins au début, car les revêtements tendent assez rapidement à s'écailer (*figure 29*).

Il a d'ailleurs été observé que le disiliciure de fer favorise la siliciuration du métal pur, alors que celui de tungstène la ralentit, peut être simplement par effet de dilution du silicium.

On peut ainsi remarquer que si les conditions opératoires sont convenablement choisies, un traitement de siliciuration peut être plus actif à 720°C qu'à température beaucoup plus élevée, égale à 1000°C ou même supérieure ; ce résultat apparaît clairement sur *la figure 26*.

d - Etat de surface du métal

Enfin, la réactivité du métal dépend beaucoup de son état de surface. La comparaison *des figures 30 a et b* montre qu'un sablage léger confère aux échantillons une réactivité beaucoup plus grande qu'un polissage métallographique, et les conditions dans lesquelles celui-ci est réalisé ont également une nette influence sur la siliciuration (cf. tableau 4).

Comme il sera vu plus loin, l'effet de l'état de surface est sensible dès le début de la réaction et il ne fait que s'amplifier en fonction du temps.

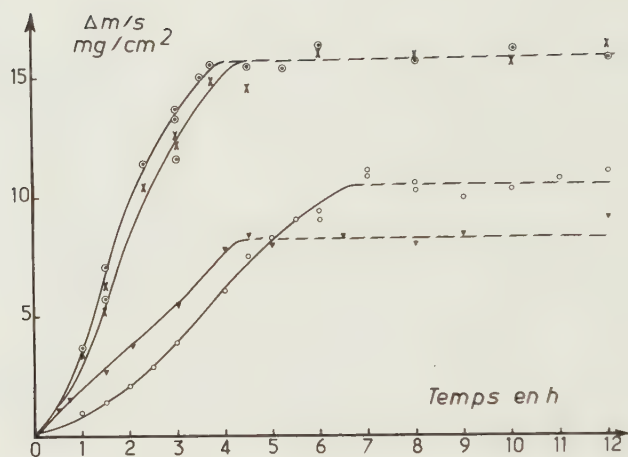


FIGURE 28

Influence du chrome sur la siliciuration du molybdène à 720°C. Composition des cémentes :
Si pur (O), 5 at. % Cr (x), 10 at. % Cr (⊙), 33 at. % Cr (CrSi₂ pur) (▼).

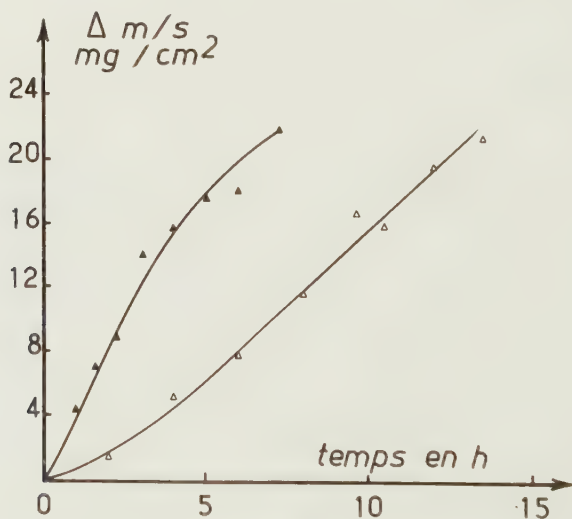


FIGURE 29

Influence du chrome sur la siliciuration de l'alliage T2M à 720°C :
Si pur (Δ), 10 at. % Cr (▲).

Bien que nous n'ayons pas examiné ses effets sur la croissance des couches épaisses, la cristallisation du substrat constitue probablement un paramètre supplémentaire, car elle intervient comme l'état de surface, dans la période initiale de la siliciuration.

TABLEAU 4

Influence de l'état de surface sur
la siliciuration du molybdène.

Traitement de 15 heures à 690°C.

Conditions de polissage de l'échantillon	Epaisseur moyenne en microns
Papier 220	35
Papier 320	31
Papier 600	27
Pâte diamant 14 μ	22
Pâte diamant 7 μ	19

- Difficultés du contrôle de la siliciuration

En raison de sa sensibilité à de très nombreux facteurs expérimentaux, la siliciuration est difficile à maîtriser à basse température.

Il est évidemment nécessaire de contrôler rigoureusement la température de traitement et la concentration du ciment en silicium et en agent activant.

Mais même si ces précautions ont été prises, la croissance du revêtement reste conditionnée par l'état de surface et la texture du substrat.

C'est ainsi que des échantillons de molybdène de différentes origines ont des comportements différents (*figure 31*) et une irrégularité dans l'état de surface de l'un de ces échantillons se traduit inmanquablement par une irrégularité dans le revêtement.

Enfin, les résultats dépendent beaucoup de la qualité du silicium utilisé comme donneur et des différences ont été notées avec deux lots de poudre provenant du même fournisseur.

De ce fait, il est clair qu'une reproductibilité satisfaisante ne peut être obtenue qu'en laboratoire et que ces traitements à basse température présentent beaucoup trop d'aléas pour qu'il soit possible d'envisager leur application à l'échelle industrielle.

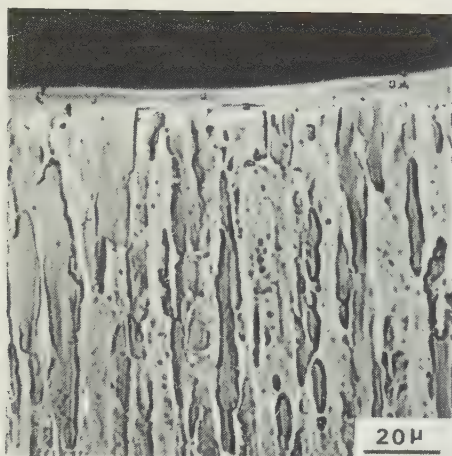
III.3.2 - Composition des revêtements

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de la zone superficielle du revêtement au cours d'un traitement isotherme.

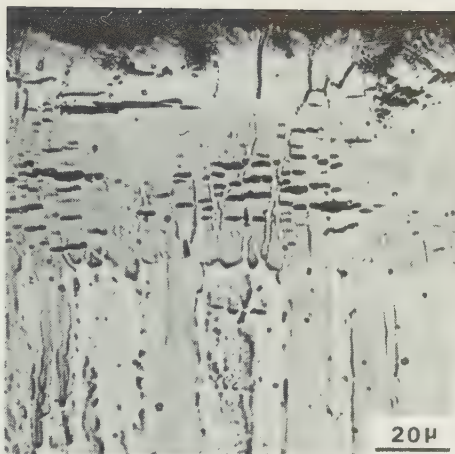
Dans la mesure de sa sensibilité, elle indique qu'au début de la réaction, le disiliciure cristallise uniquement sous forme hexagonale C 40. La forme stable C 11b apparaît ensuite avec la première et sa concentration, dans le mélange, augmente plus ou moins vite suivant la température ; ainsi, la zone analysée est constituée à peu près exclusivement de disiliciure quadratique à la fin de la période de siliciuration rapide.

Une série d'examen par réflexion à différents niveaux des revêtements biphasés montre aussi que cette phase quadratique est concentrée en grande partie dans la zone superficielle.

Deux zones apparaissent d'ailleurs à l'examen des coupes métallographiques (*figure 32*) :



a



b

FIGURE 30

Revêtements réalisés en 3 heures à 690°C sur échantillons

a) poli diamant 1 μ

b) sablé (38).

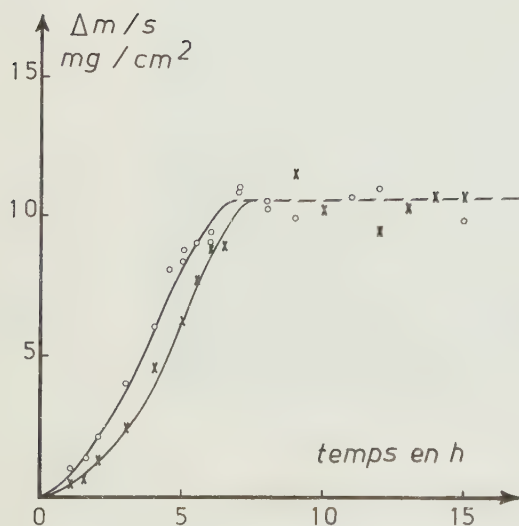
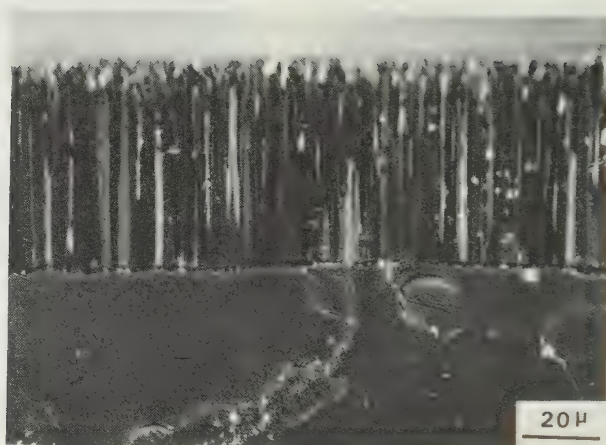
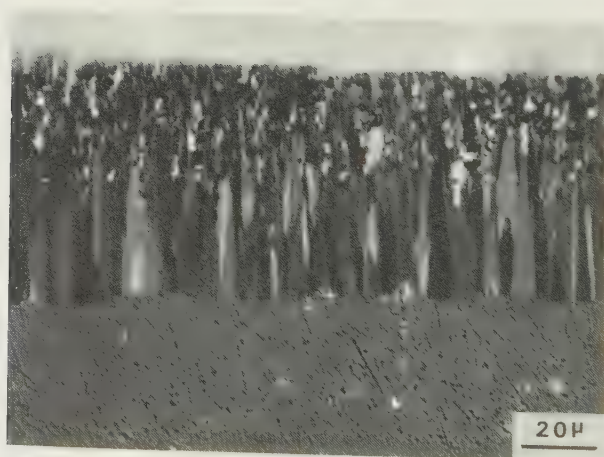


FIGURE 31

Siliciuration à 720°C d'échantillons de molybdène fritté (X) et fondu (o).



a



b



c



d

FIGURE 32

Evolution du revêtement au cours de la siliciuration du molybdène à 690°C

Durée du traitement : a) 15 heures c) 19 heures
 b) 17 heures d) 21 heures.

- une zone adjacente au métal qui présente une structure colonnaire
- une zone superficielle constituée de petits cristaux équiaxes.

Les figures 32 a, b, c et d montrent l'évolution caractéristique de la structure au cours d'un traitement isotherme.

On observe également que la zone colonnaire se transforme au recuit en un assemblage de cristaux équiaxes de disiliciure quadratique (figure 33) ; la recristallisation est très rapide au-dessus de 1000°C et elle se produit aussi, mais beaucoup plus lentement, aux températures adoptées pour la siliciuration.

Au contraire, les revêtements de disiliciure quadratique formés en régime de diffusion, présentent toujours une structure de type basaltique qui n'est pas modifiée même par des traitements thermiques de très longue durée à 1100°C (figure 34).

Lors des siliciurations à température peu élevée, la formation de la phase C 11b semble donc résulter de la recristallisation de la forme C 40.

III.3.3 - Etude du mécanisme réactionnel

L'ensemble des résultats précédents montrait que les traitements à basse température donnent lieu à deux processus compétitifs :

- la formation du disiliciure sous forme hexagonale métastable
- une recristallisation de ce composé sous forme quadratique stable.

C'est certainement le premier d'entre eux qui est responsable de la rapidité de la siliciuration, alors que l'extrapolation des résultats obtenus à haute température conduit à penser que la recristallisation est au contraire susceptible de bloquer la réaction ; cette hypothèse semble d'ailleurs confirmée par la perte totale de réactivité des échantillons préalablement traités en régime de diffusion, ou recuits après une première siliciuration à basse température.



FIGURE 33

Revêtement réalisé sur TZM en 155 heures à 650°C puis recuit à 1000°C pendant 1 heure.

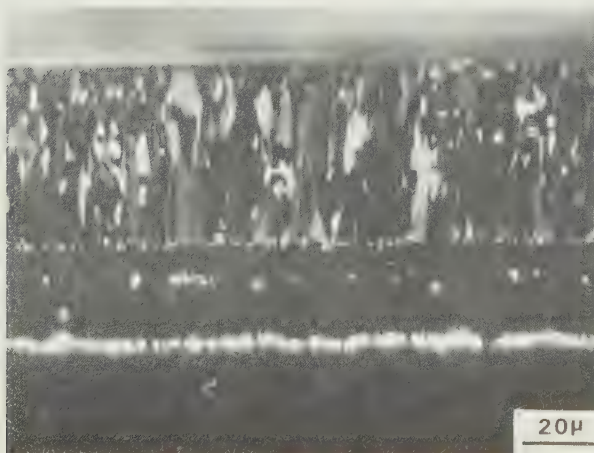


FIGURE 34

Revêtement réalisé sur molybdène en 5h. 15 à 1100°C puis recuit pendant 100 heures à 1100°C

L'influence de la température peut alors s'expliquer puisqu'une élévation de celle-ci favorise non seulement la formation de la phase métastable mais aussi sa recristallisation.

Plusieurs problèmes restaient toutefois à résoudre en ce qui concerne le mécanisme de croissance des revêtements.

Compte-tenu à la fois de la forme des isothermes et de l'influence de l'état de surface, il était permis de supposer que la siliciuration repose initialement sur un processus de nucléation et cette hypothèse devait être vérifiée.

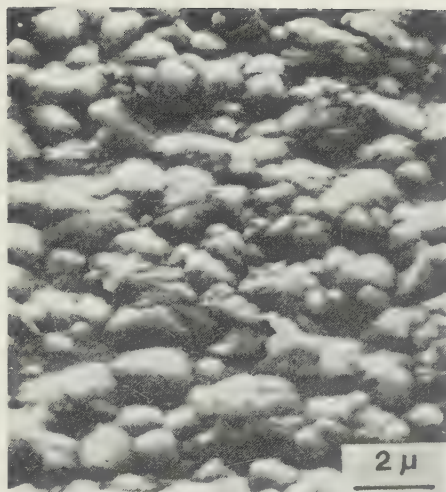
Il convenait également de préciser le mode de transfert de matière dans les revêtements en expliquant pourquoi leur croissance n'obéit pas à une loi cinétique de diffusion en volume.

Une troisième question était relative à la signification exacte des paliers présentés par les isothermes de gain de poids et la dernière concernait le rôle des nombreux facteurs expérimentaux recensés dans l'étude cinétique, en particulier celui des éléments étrangers alliés au métal de base ou introduits dans le donneur.

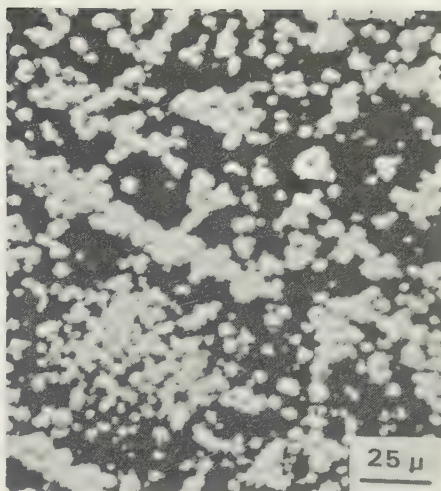
Nous examinerons successivement ces différents points.

III.3.3.1 - Nucléation de la variété hexagonale du disiliciure

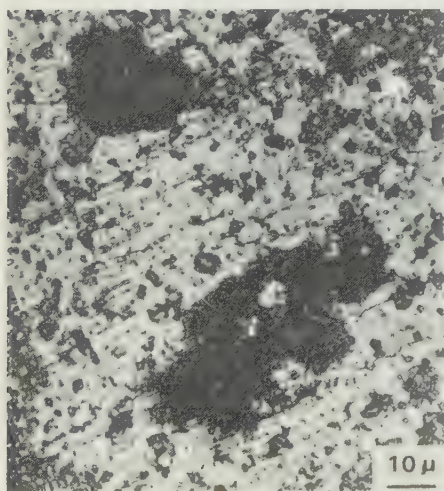
Nous avons suivi le début de la siliciuration de plaquettes de molybdène pur (Metallwerk fritté) à différentes températures et dans différentes conditions opératoires. Les examens de la surface métallique au microscope métallographique, au microscope électronique à balayage et à la microsonde électronique ont mis en évidence un phénomène de nucléation (*figure 35*).



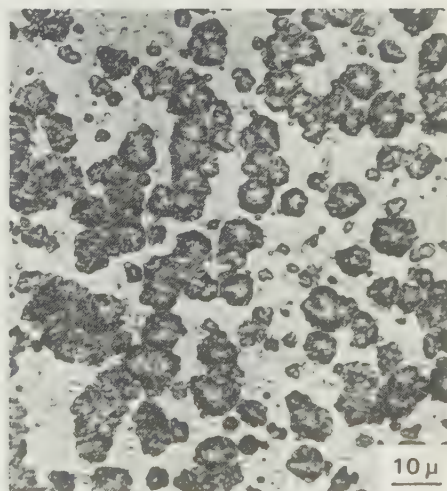
a



b



c



d

FIGURE 35

Nucléation du disiliciure sur molybdène non recristallisé à 720°C.

a) 30 minutes

c) 25 minutes

b) 30 minutes image rayons X Si $K_{\alpha 1}$

d) 30 minutes

a - Composition des germes

La composition des germes a été précisée par microscopie électronique sur des répliques d'extraction; celles-ci ont été réalisées par dépôt d'un film de carbone et attaque du métal par une solution de brome dans le méthanol à 10 % de brome.

Les figures de diffraction des germes sont toutes caractérisées par la forme hexagonale du disiliciure Si_2 : c'est donc bien la phase métastable qui se forme d'abord.

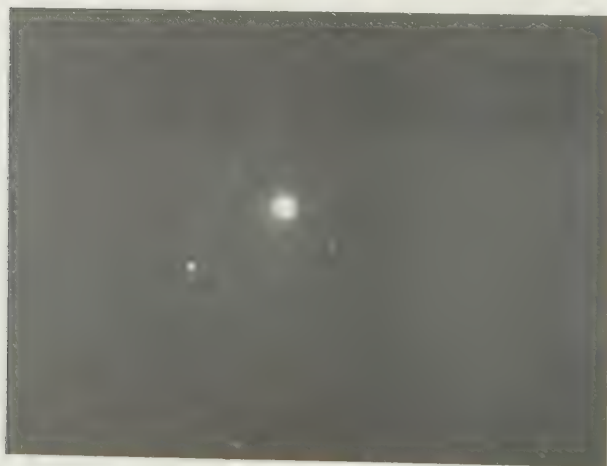


FIGURE 36

Figure de diffraction obtenue au microscope électronique de germes de disiliciure hexagonal. (traitement de 15 minutes à 710°C).

b - Cinétique de nucléation

Les premiers échantillons de molybdène utilisés avaient été préalablement soumis à un simple traitement de réduction par l'hydrogène de 1 heure à 850°C.

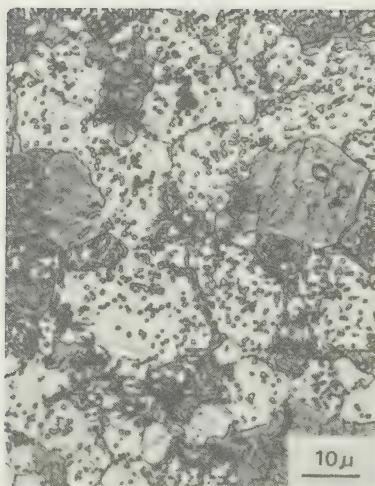
La nucléation s'est alors avérée irrégulière avec des densités et des grosseurs de germes nettement différentes suivant la zone examinée ; on pouvait observer des accumulations de germes suivant des lignes (*figure 35 b*) ou sous forme de gros amas (*figure 35 a*) ; dans d'autres endroits, les germes étaient peu nombreux mais très bien développés en pyramides (*figure 35 d*).

Ces résultats nous ont incité à recristalliser les échantillons. Après un traitement thermique d'une heure à 1200°C et sous argon, la nucléation est beaucoup plus uniforme que sur le métal brut bien que la densité des germes varie suivant les grains.

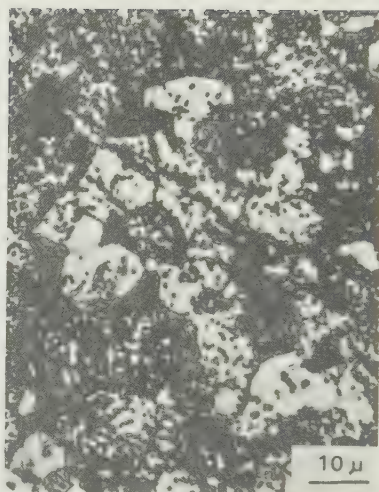
Ces conditions opératoires ont donc été adoptées pour étudier l'influence de la température ; la vitesse de nucléation croît fortement en fonction de ce paramètre, comme en témoignent les *figures 37 et 38* qui illustrent le recouvrement de la surface à 680 et 720°C ; à 720°C, une couche uniforme se constitue en 20 à 25 minutes alors qu'un traitement de plus d'une heure est nécessaire à 680°C.

Toutes choses égales par ailleurs, la nucléation est aussi d'autant plus rapide que la pression de tétrachlorure de silicium est plus forte (*figure 39 a et b*). Un sablage préalable se traduit également par une forte accélération du recouvrement (*figure 39 c*).

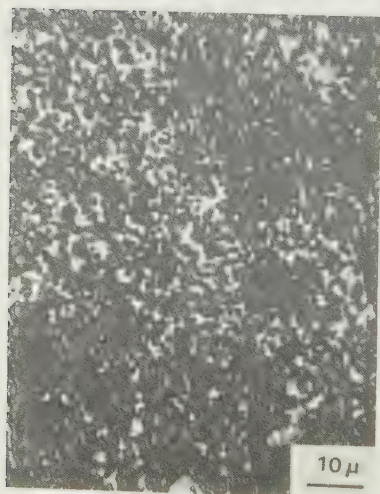
Enfin, la présence de chrome dans le donneur a un effet analogue. L'addition de 10 at. % de ce métal au silicium, sous forme de disiliciure, réduit le temps nécessaire à la formation d'une couche uniforme de 75 à 8 minutes environ à 680°C (*figure 40*). Avec ce donneur, la siliciuration se produit encore



a) 40 minutes



b) 50 minutes



c) 60 minutes

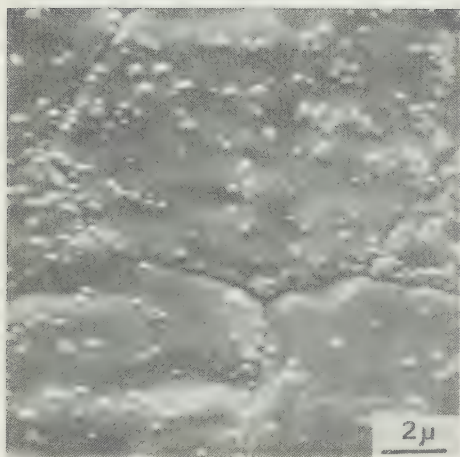


d) 75 minutes

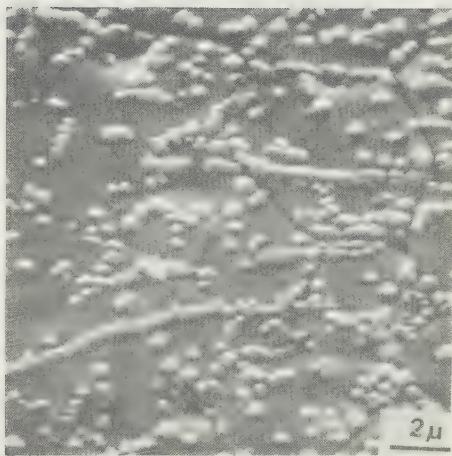
FIGURE 37

Nucléation à 680°C sur molybdène recristallisé

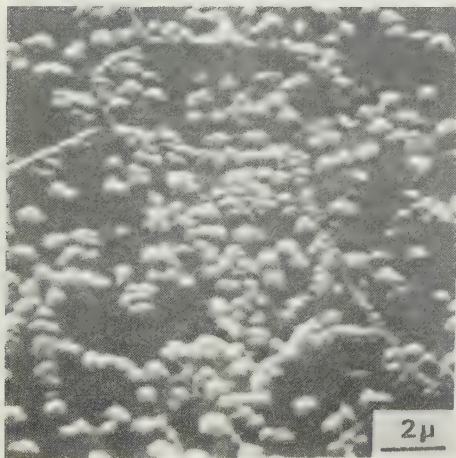
Donneur : Si pur - $P_{O_2}SiCl_4 = 80$ torrs



a) 8 minutes



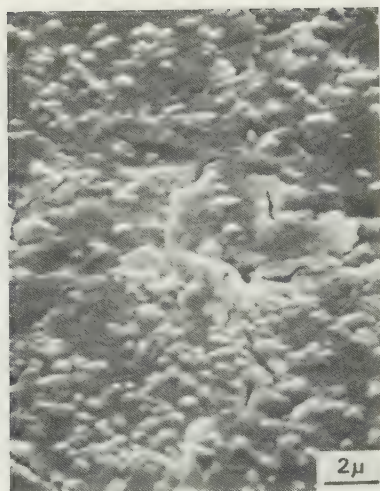
b) 12 minutes



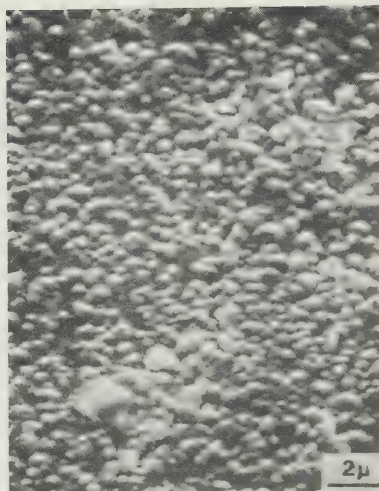
c) 15 minutes

FIGURE 38

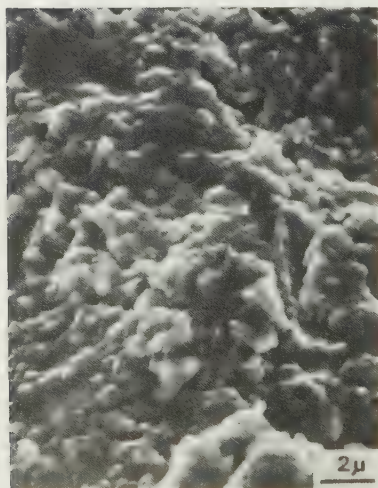
Nucléation à 720°C sur molybdène recristallisé
 donneur : Si pur - $P_{O_2} \text{SiCl}_4 = 80$ torrs.



a) $P_{O}SiCl_4$: 30 torrs



b) $P_{O}SiCl_4$: 225 torrs



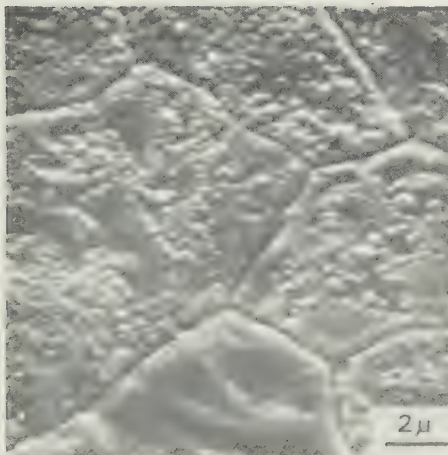
c) $P_{O}SiCl_4$: 80 torrs
Echantillon sablé.

FIGURE 39

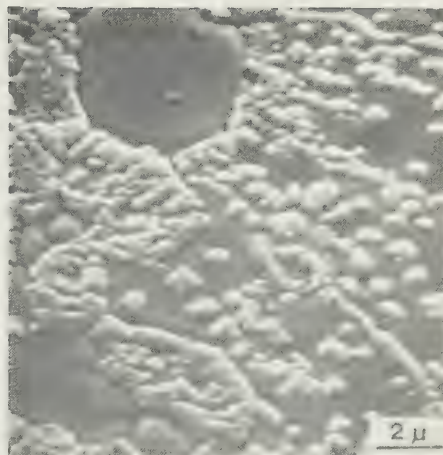
Influence de la pression de tétrachlorure de silicium et de l'état de surface du métal sur la nucléation.

Traitement de 15 minutes à 720°C

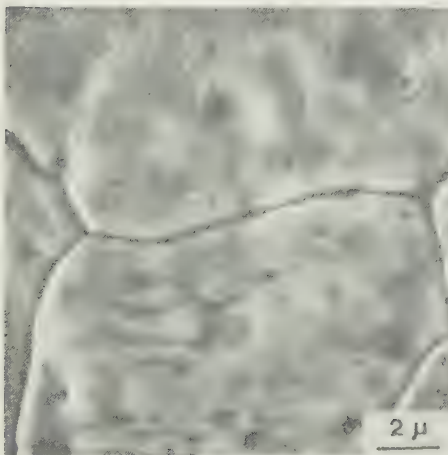
Cément : Si pur



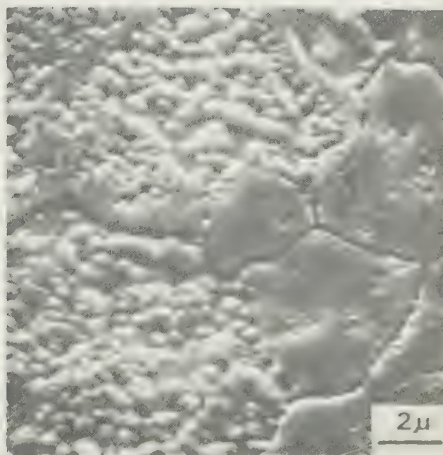
a) 8 mn. - Cément à 10 at. % Cr



b) 50 mn. - Cément Si pur



c) 10 mn. - Cément à 10 at. % Cr



d) 75 mn. - Cément Si pur

FIGURE 40

Influence du chrome sur la nucléation à 680°C - $P_{O}SiCl_4 = 80$ torrs

à des températures nettement plus basses, inférieures à 600°C, et le recouvrement des surfaces traitées paraît assez différent de celui observé avec le silicium pur : les germes sont généralement plus petits et plus nombreux.

En définitive, il est à remarquer que tous les résultats concernant la nucléation confirment et précisent les indications fournies par l'étude de la cinétique de croissance des couches épaisses.

III.3.3.2 - Mécanisme de formation des revêtements

La croissance des couches épaisses est probablement assurée, comme à plus haute température, par un transfert du silicium dans le disiliciure et formation de ce composé à l'interface métal-revêtement. La zone recristallisée qui est la plus ancienne est en effet située en surface et c'est là que se retrouvent également des témoins inertes (29).

Par contre, plusieurs arguments permettent d'affirmer que ce transfert ne résulte plus d'une diffusion en volume.

Il est d'abord peu vraisemblable que les vitesses d'une diffusion intragranulaire puissent être très différentes dans les deux formes du disiliciure car leurs structures et leurs compacités sont voisines.

De plus, les couches de la variété hexagonale ne présentent pas d'orientation cristalline privilégiée même si elles sont colonnaires ; ce fait est ressorti de l'examen des figures de pôles pour $h\ k\ l = 112$ et 003 correspondant aux raies de diffraction les plus intenses.

Enfin, ces couches ont toujours des structures nettement différentes de celle des couches basaltiques caractéristiques d'une diffusion en volume. Leur examen micrographique nous a amené à les classer en deux catégories que nous examinerons successivement :

- couches à "aiguilles" qui sont les plus fréquentes
- couches à "sapins"

Couches à "aiguilles"

Le plus souvent, les couches de disiliciure hexagonal sont constituées de cristaux qui sont plus fins que ceux des couches basaltiques formées à haute température et surtout beaucoup plus allongés dans la direction perpendiculaire à la surface du métal (*figure 41*) ; ces grains et leurs joints s'étendent fréquemment sur toute l'épaisseur de la couche, du métal jusqu'à la zone recristallisée.

Lorsque la surface de la pièce traitée présente une forte courbure, comme à un bord de tôle préalablement arrondi, les revêtements réalisés à basse température ont un aspect encore plus particulier ; ils sont constitués d'aiguilles anormalement longues et séparées les unes des autres (*figure 42*).

Une telle distinction entre les deux types de cristallisation basaltique et "à aiguilles" a d'ailleurs été faite par G. Slama (39) dans une étude consacrée à la formation de revêtements d'aluminures sur le niobium et ses alliages (*figures 43 et 44*). Cet auteur a en effet constaté que les couches de trialuminure présentent trois structures différentes suivant l'aptitude du substrat à absorber les contraintes de croissance ; elles sont basaltiques lorsque la capacité de déformation du métal de base est assez grande ; elles deviennent colonnaires à aiguilles et enfin à cristallisation équiaxe lorsque le métal ne se déforme plus suffisamment, en particulier à basse température, et que les contraintes se développent dans le revêtement. En outre, la formation isotherme des deux derniers types de couches n'obéit pas à une loi parabolique et elle est beaucoup plus rapide que le régime diffusif de croissance des couches basaltiques.

Il y a donc des analogies remarquables entre les observations de G. Slama et les nôtres et une relation doit exister dans les deux cas entre la cinétique de croissance et la cristallisation des revêtements.



FIGURE 41

Revêtement réalisé sur TBM en 9h.40 à 720°C.



FIGURE 42

Siliciuration d'un bord de tôle préalablement arrondi.
Traitement de 3 heures à 730°C (38).



FIGURE 43
Revêtement de NiAl_3 sur titane.
Echantillon traité 9 heures à 1200°C
Couche basaltique (39).

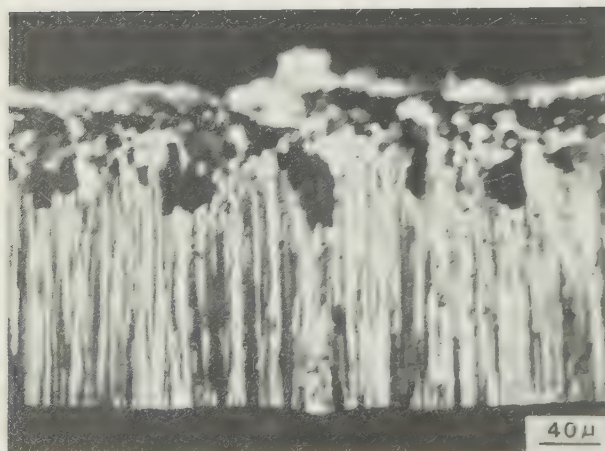


FIGURE 44
Revêtement de NiAl_3 sur alliage Nb 15 W.
Traitement de 16 heures à 1100°C
Couche à aiguilles (39).

Couches à "sapins"

A l'examen des coupes métallographiques, il est apparu que certains revêtements avaient une structure différente de celle des couches à aiguilles.

Ces revêtements sont en effet constitués d'un assemblage de cônes résultant d'une association de grains allongés qui présentent, contrairement aux aiguilles, une inclinaison plus ou moins forte par rapport à la direction perpendiculaire à la surface (*figures 45 et 46*).

Il a d'ailleurs été observé que certaines couches à aiguilles contenaient quelques uns de ces cônes (*figure 47*) ; ils ont un aspect caractéristique et nous les avons qualifiés de "sapins".

Les couches à sapins n'apparaissent pas dans toutes les conditions opératoires. Leur formation est favorisée aux températures les plus basses, inférieures à 700°C, ou bien à température supérieure lorsque la surface de l'échantillon a été sablée ou pour certaines compositions du donneur qui accélèrent le début de la réaction : en particulier, les ciments contenant du disiliciure de titane ou du tétrachlorure de silicium sous forte pression.

Inclusions de molybdène libre dans les couches de disiliciure hexagonal

Les revêtements réalisés à basse température présentent une autre particularité : ils contiennent tous du molybdène libre.

Dans les couches à aiguilles, la présence de ce métal est décelable dans certains joints de grains mais il s'y trouve généralement sous forme d'inclusions très fines et discontinues qui sont difficiles à examiner (*figure 48*).

Ces inclusions sont beaucoup plus grosses dans les couches à sapins (*figure 49 a, b, c*) et elles se développent encore au recuit par suite de

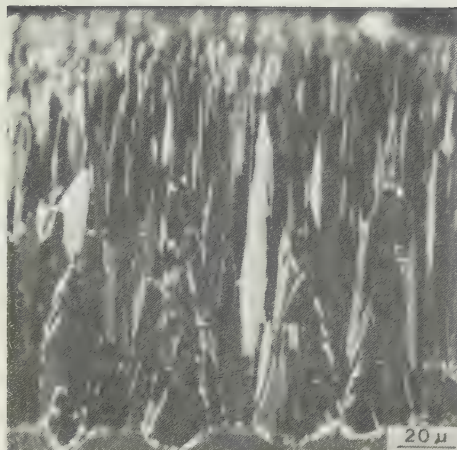


FIGURE 45

Revêtement réalisé sur TBM en 122 heures à 650°C.

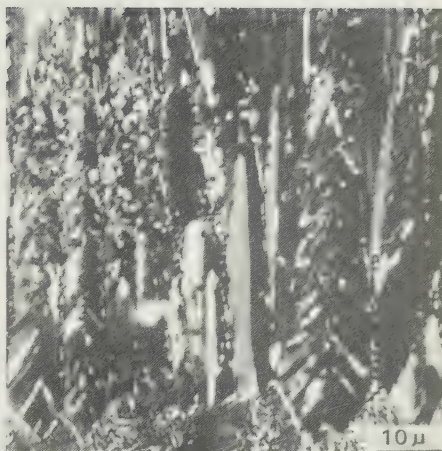


FIGURE 46

Revêtement réalisé en 4 heures à 750°C sur molybdène avec un ciment à base de fluorure (25) (38).



FIGURE 47

Revêtement réalisé sur TBM en 4 heures à 720°C avec un ciment contenant du chrome.

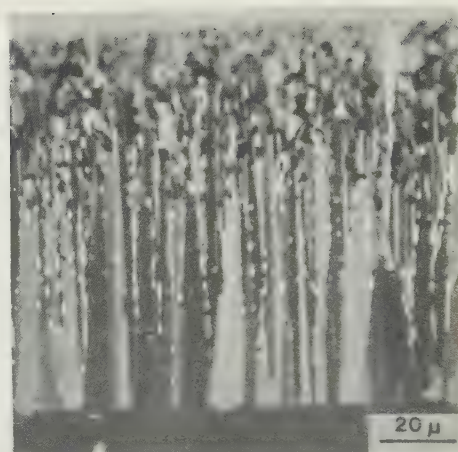
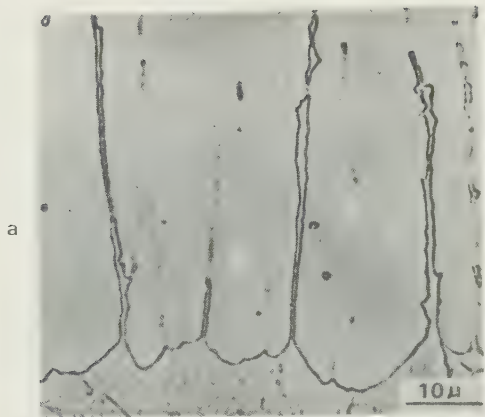


FIGURE48

Revêtement réalisé sur molybdène en 3h.45 à 720°C avec un ciment contenant du chrome.

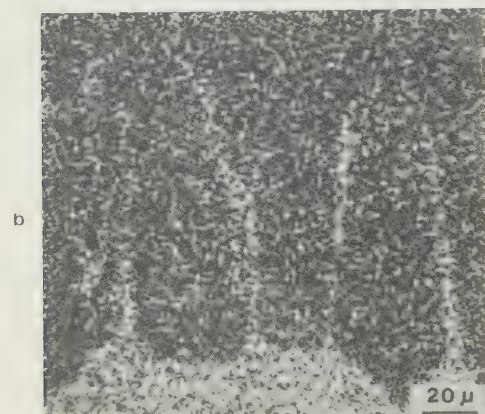


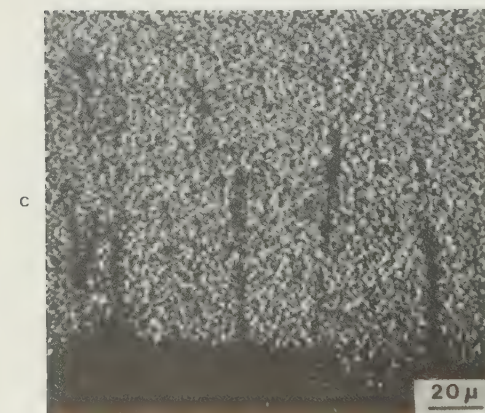
FIGURE49

Revêtement réalisé en 4 heures à 750°C sur molybdène avec un ciment à base de fluorure (25).

a) micrographie (38)

b) image de rayons X $\text{MoL}_{\alpha 1}$

c) image de rayons X $\text{Si K}_{\alpha 1}$.



leur transformation en Mo_5Si_3 (*figure 50*). Elles sont cylindriques ou coniques, tout au moins près du métal et non filiformes comme pourraient le laisser croire les seuls examens de coupes perpendiculaires à la surface ; leurs sections sont en effet grossièrement circulaires (*figure 51*).

Ces résultats permettent donc d'affirmer que chacun des sapins est délimité par une enveloppe de molybdène libre.

Transfert du silicium dans les couches à sapins

La zone axiale des sapins est très perturbée, avec des lignes de pores et des fissures ; un grand nombre de défauts apparaît déjà au microscope optique (*figures 52 et 53*) et à la microsonde électronique (*figure 54*) ; il augmente encore lorsque l'examen est réalisé, avec un plus fort grossissement, au microscope à balayage.

Il est donc normal que le transfert du silicium soit très rapide dans cette zone ; de ce fait, la pénétration de la couche dans le métal est plus grande suivant l'axe du sapin et du molybdène libre peut subsister à sa périphérie.

Pour expliquer la formation de ce type particulier de structure, on peut utiliser un schéma analogue à celui que G. Slama (39) a proposé pour l'attache préférentielle des joints de grains du niobium par l'aluminium. Dans le cas de la siliciuration, les sapins ne sont pas localisés uniquement aux joints de grains du métal mais il est permis de penser qu'ils s'édifient à partir de défauts rentrants de la surface.

Les cristaux de disiliciure doivent se développer perpendiculairement aux parois de ces défauts. L'axe de ceux-ci, où viennent se rencontrer les cristaux, constitue alors une zone très désorientée. On conçoit donc que le transfert du silicium soit beaucoup plus facile le long de cette "cheminée" que suivant les joints latéraux entre des grains beaucoup plus cohérents.



FIGURE 50

Revêtement réalisé en 4 heures à 750°C sur molybdène avec un ciment à base de fluorure (25) puis recuit à 1100°C pendant 4 heures (38).

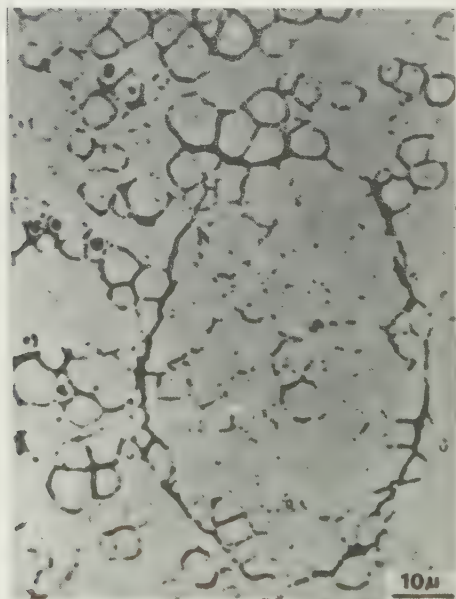


FIGURE 51

Revêtement réalisé en 4 heures à 750°C sur molybdène avec un ciment à base de fluorure (25) ; coupe oblique (38).

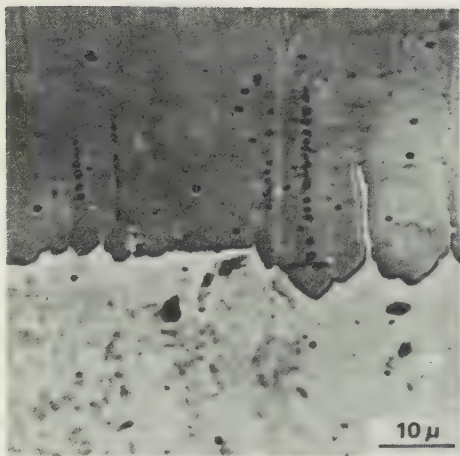


FIGURE 52

Revêtement réalisé sur molybdène en 1 heure à 750°C.

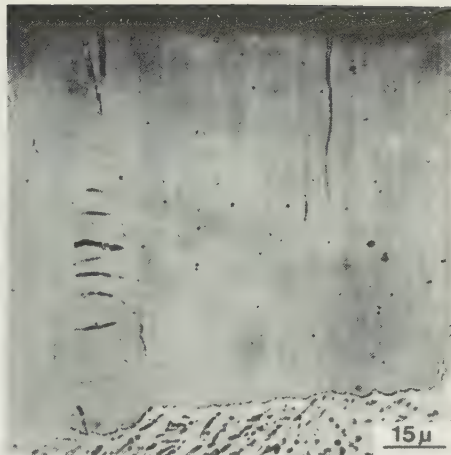


FIGURE 53

Revêtement réalisé sur Mo - 0,5 Ti en 12 heures à 720°C.

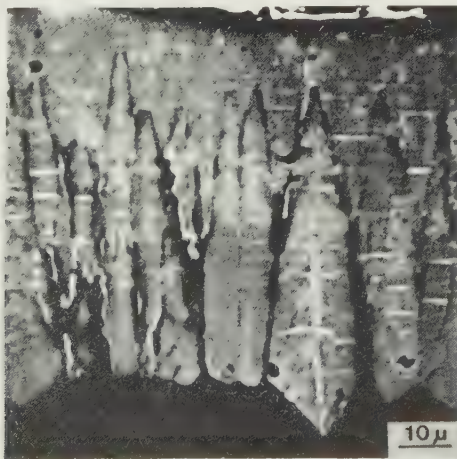


FIGURE 54

Image électronique d'un revêtement réalisé en 4 heures à 750°C sur molybdène.

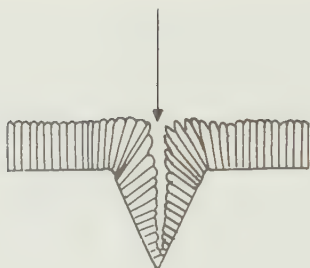


Schéma de l'attaque aux défauts rentrants de la surface.

Transfert du silicium dans les couches à aiguilles

A priori, il semblait difficile d'invoquer le mécanisme précédant dans le cas des couches à aiguilles dont tous les grains, orientés parallèlement, devraient être très cohérents entre eux.

Il n'en reste pas moins que le transfert du silicium y est également très rapide ; la présence d'un sapin dans une couche colonnaire se traduit en effet par une surépaisseur assez faible (*figure 47*).

Il était permis de penser que la diffusion intergranulaire devait être favorisée par le grand nombre de joints et leur disposition mais il fallait également admettre que tous ne constituaient pas des courts-circuits puisque certains d'entre eux contiennent du molybdène libre.

La structure de l'interface des couches colonnaires et du métal a apporté quelques éclaircissements à ce problème; après dissolution du métal dans un mélange dilué d'acides chlorhydrique et nitrique, cette structure a pu être précisée par microscopie électronique.

L'examen de répliques en transmission a d'abord confirmé que les couches colonnaires étaient très différentes des couches basaltiques formées en régime de diffusion. La *figure 55* montre que l'interface des couches basaltiques est sensiblement plane ; on y distingue deux réseaux de joints correspondant probablement aux grains du disiliciure et à ceux de la couche sous-jacente

du composé Mo_5Si_3 qui a été dissous avec le métal. L'interface des couches à aiguilles est beaucoup plus tourmentée (*figure 56*) ; il est constitué d'un ensemble de dômes très proéminents qui sont délimités par un réseau de joints nettement marqués ; un sous-réseau apparaît également dans chacun des dômes.

Les images obtenues au microscope électronique à balayage sont encore plus instructives (*figure 57 a et b*) ; avec un grossissement suffisant, l'interface apparaît comme la juxtaposition de dômes qui sont chacun divisés en quartiers.

Les aiguilles sont donc constituées comme les sapins d'un ensemble de grains et un court-circuit de diffusion doit se trouver dans la zone axiale de chacune d'elles.

La nature exacte de ces courts-circuits n'a pu être précisée ; à cet effet, il avait été envisagé de suivre la diffusion de silicium marqué mais cette expérience s'est avérée irréalisable.

Deux hypothèses peuvent toutefois être formulées.

La première serait d'admettre que le transfert du métalloïde s'effectue préférentiellement le long des joints de grains situés dans l'axe des aiguilles.

Il semble en effet que la structure de celles-ci ne soit pas fondamentalement différente de celle des sapins, les deux motifs se distinguant surtout par les orientations de leurs grains par rapport à l'interface ; lorsque ceux-ci sont très inclinés, ils confèrent aux sapins une forme conique alors que les aiguilles sont sensiblement cylindriques. Sapins et aiguilles se formeraient alors suivant des mécanismes analogues ; les premiers apparaîtraient préférentiellement lorsque la plasticité des cristaux de siliciure n'est pas suffisante pour qu'ils s'arrangent perpendiculairement au plan moyen de la surface, c'est-à-dire dans les conditions suivantes : basse température, surface du métal très tourmentée et grande vitesse initiale de siliciuration.

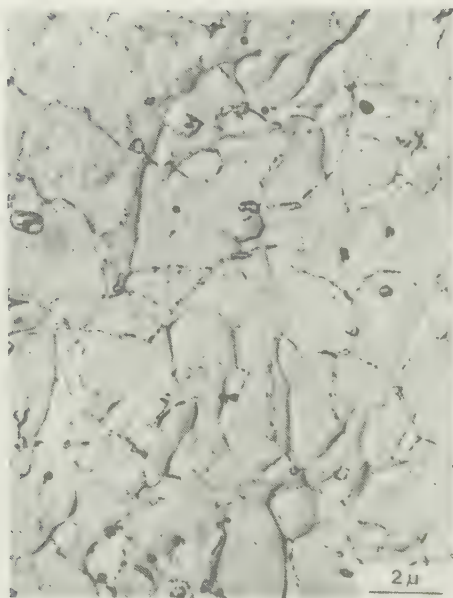


FIGURE 55

Interface d'un revêtement réalisé sur
Mo - 0,5 Ti en 64 heures à 1100°C.

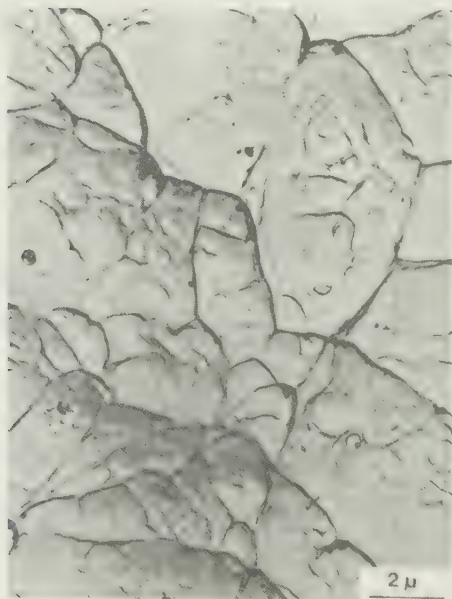
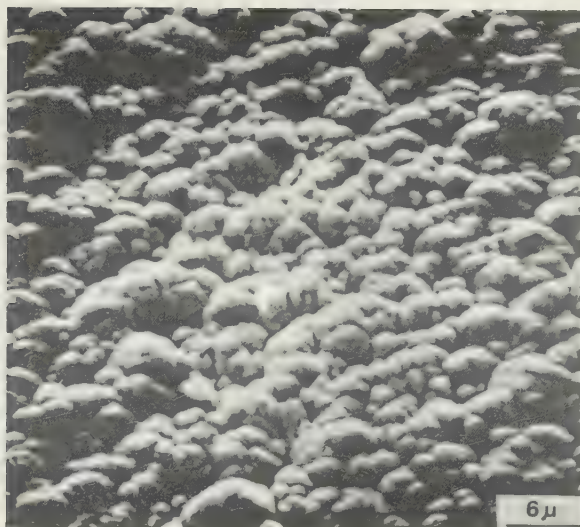


FIGURE 56

Interface d'un revêtement réalisé sur Mo - 0,5 Ti
en 89 heures à 660°C.



a



b

FIGURE 57

Interface d'un revêtement réalisé sur Mo - 0,5 Ti en 89 heures à 660°C.

Les images obtenues au microscope à balayage, à fort grossissement, suggèrent également un autre mécanisme. Elles paraissent en effet montrer que les aiguilles, ou du moins certaines d'entre elles, comportent un grain central entouré d'une série de grains radiaux (*figure 57 b*).

On pourrait donc envisager qu'un transfert rapide du silicium se produise dans ce grain le long d'un défaut axial tel qu'une dislocation. La formation de tels grains présenterait alors des analogies avec celle de certaines trichites et elle serait liée à la présence de dislocations dans le métal de base.

III.3.3.3 - Signification du palier des isothermes de siliciuration

On pouvait se demander si le palier présenté par les variations de poids des échantillons au cours de traitements à 720 ou 750°C signifiait réellement un arrêt de la siliciuration, ou correspondait à des séquences de siliciuration et de desquamation du revêtement comme à 690°C.

L'examen micrographique des revêtements a conduit à retenir la deuxième solution, bien que l'écaillage soit plus ou moins net suivant les cas.

A basse température, le phénomène est très marqué. Il est précédé par l'apparition dans certaines zones du revêtement de fissures parallèles à l'interface (*figure 58*) ; la desquamation qui se produit ensuite est visible à l'oeil et des fragments de disiliciure se retrouvent dans le ciment (*figure 59*) ; elle est suivie par une nouvelle siliciuration qui donne lieu à la formation de couches très irrégulières (*figure 60*).

Cette destruction n'est pas uniforme ; lorsque les échantillons sont en forme de plaquettes, elle se produit souvent sur une seule face.

D'autre part, les structures à sapins y sont plus sensibles que les couches colonnaires (*figures 61 et 62*) : en raison de leur cristallisation, elles doivent moins bien absorber les contraintes qu'une structure orientée. Ainsi, lorsqu'ils sont formés à basse température ou dans des conditions où la siliciuration

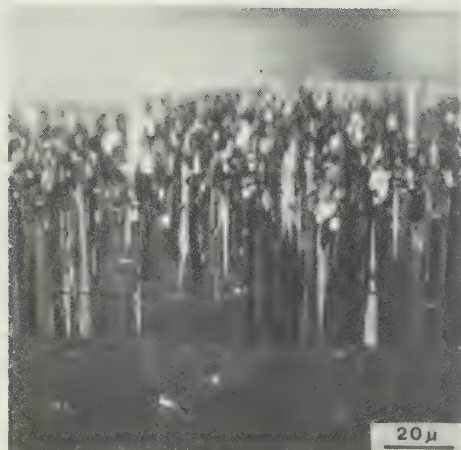


FIGURE 58

Revêtement réalisé sur molybdène en 19 heures à 690°C.

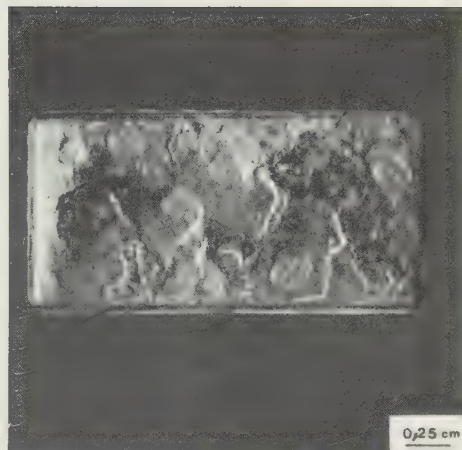


FIGURE 59

Mo - 0,5 Ti traité 129 heures à 655°C.

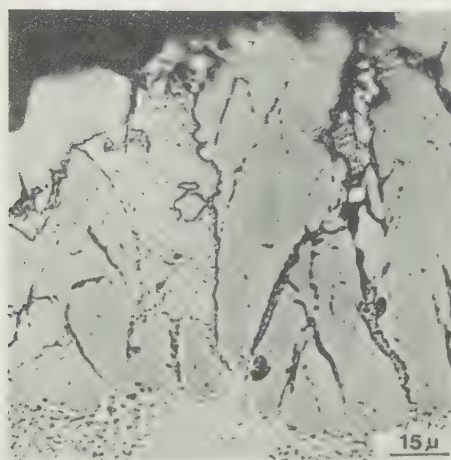


FIGURE 60

Mo - 0,5 Ti traité 21 heures à 720°C.

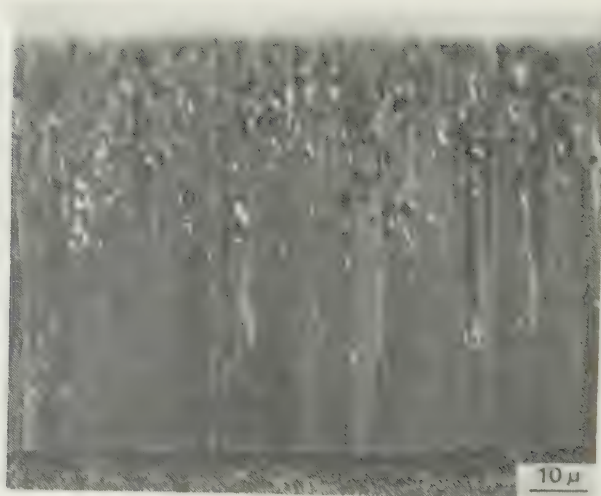


FIGURE 61

Molybdène siliciuré à 690°C pendant 17 heures avec
 $P_{\text{SiCl}_4} = 80$ torrs.



FIGURE 62

Molybdène siliciuré à 690°C pendant 17 heures avec
 $P_{\text{SiCl}_4} = 210$ torrs.

est très rapide, les revêtements finissent par se détruire.

A 720°C et sur le molybdène pur, le phénomène de desquamation est beaucoup moins net mais il est encore décelable ; les revêtements deviennent irréguliers (*figure 63*) et les valeurs du gain de poids présentent des oscillations qui traduisent probablement une succession rapide de petites altérations.

Il est certain que la fissuration est due à des contraintes de croissance qui sont plus ou moins bien absorbées par la couche ou le métal de base. Elles le sont d'autant mieux par le métal que la température est plus élevée et la siliciuration plus lente.

L'influence de la capacité du métal à absorber ces tensions s'est trouvée illustrée par les résultats d'essais effectués sur différentes qualités d'alliages Mo - 0,5 Ti et TZM sous forme de plaquettes. Sur certaines d'entre elles qui se divisaient facilement en deux strates et absorbaient ainsi les contraintes de croissance, il a été possible de réaliser à basse température des revêtements réguliers et très épais, de 100 à 150 μ (*figure 64*) ; ces couches étaient très résistantes et elles ont pu être isolées du substrat sans trop de difficultés. Par contre, dans tous les cas où le substrat n'a pas présenté cette exfoliation, c'est le revêtement qui s'est rapidement écaillé.

III .3.3.4 - Influence des éléments d'alliages et des additions au ciment

Il s'est avéré que la présence de certains éléments dans le métal (titane) ou dans le ciment (chrome et titane) se traduit par de nettes différences dans la cinétique de siliciuration.

Dans les mêmes conditions opératoires, la siliciuration des alliages Mo - 0,5 Ti et TZM, bien qu'étant un peu moins rapide que celle du métal pur, conduit à des revêtements beaucoup plus épais. Dans ce cas, la formation de la variété hexagonale du disiliciure se produit également à des températures plus élevées.

On pouvait donc penser à une stabilisation de cette phase, surtout en

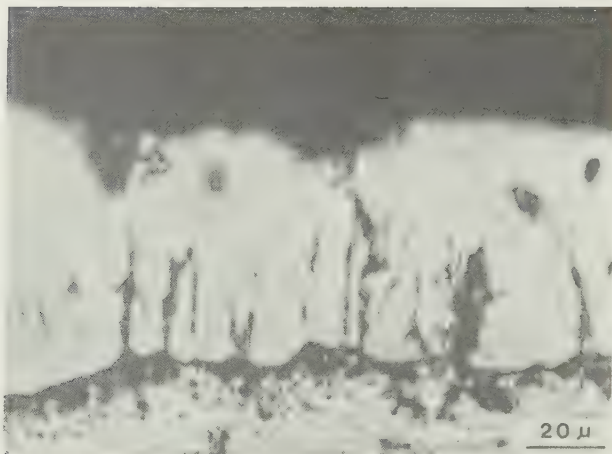


FIGURE 63
Molybdène siliciuré pendant 15 heures à 720°C.

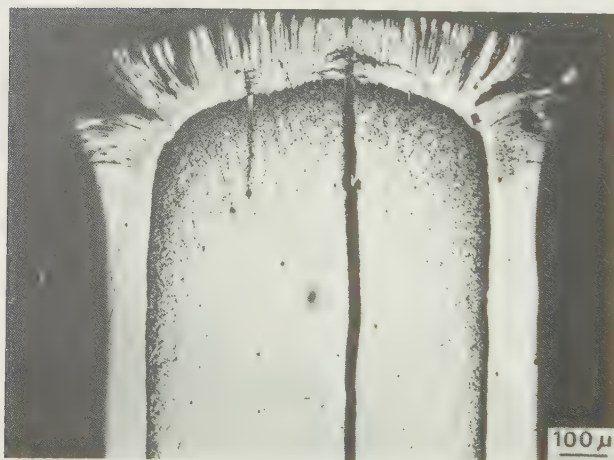


FIGURE 64
TZM siliciuré à 660°C pendant 98 heures.

sachant que le titane forme avec le molybdène un disiliciure ternaire stable de même structure type C 40.

L'analyse des revêtements n'a pas permis de confirmer cette hypothèse car elle a montré que la majeure partie, sinon la totalité, de l'élément d'alliage n'était pas dans le disiliciure mais probablement à l'état libre.

La microanalyse à la sonde électronique indique en effet que le titane n'est pas uniformément réparti et qu'il se trouve essentiellement sous forme d'inclusions dans lesquelles il est pur ou au moins à très forte concentration (*figure 65 a et b*). Dans certains cas, ces inclusions semblent également apparaître à l'examen au microscope optique (*figure 66*).

En ce qui concerne l'influence de la composition du donneur, il avait été observé que l'addition de chrome ou de titane au ciment avait pour effet d'accélérer la siliciuration, en particulier dans la phase initiale de nucléation.

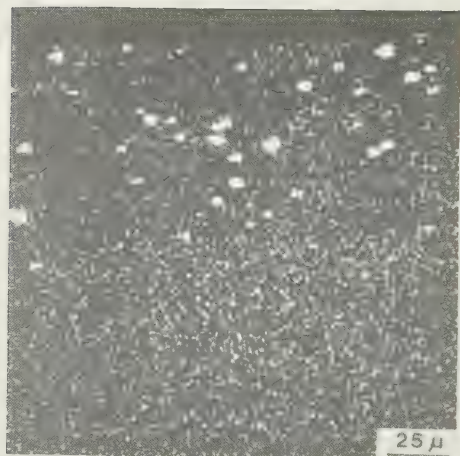
Nous nous sommes surtout intéressé au mode d'action du chrome et il est apparu tout aussi complexe que celui des éléments d'alliage.

Des revêtements épais réalisés avec des ciments constitués de silicium et de disiliciure de chrome ont d'abord été analysés. La présence de chrome n'a jamais pu y être décelée par des méthodes pourtant très sensibles : spectrographie de masse, spectrographie d'émission et analyse par activation.

Ce métal a été ensuite recherché par spectrographie de masse à la surface d'échantillons dont la siliciuration avait été arrêtée au stade de la nucléation.

Pour ces analyses, nous avons sélectionné une série d'échantillons dont le recouvrement a été contrôlé par microscopie à balayage :

- des échantillons traités par une poudre de composition molaire 90 Si - 10 Cr et dont les surfaces étaient plus ou moins recouvertes de germes



a) image de rayons X Ti $K_{\alpha 1}$



b) image de rayons X Si $K_{\alpha 1}$

FIGURE 65

Mo - 0,5 Ti siliciuré à 700°C pendant 24 heures

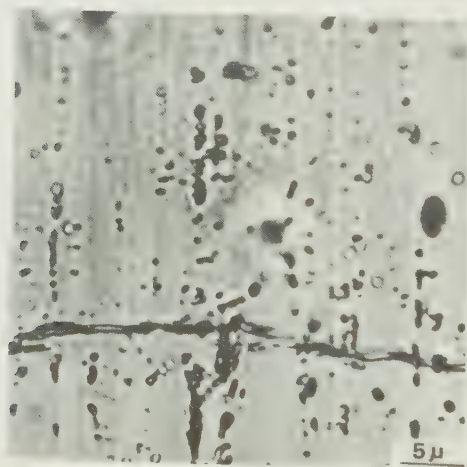


FIGURE 66

Mo - 0,5 Ti siliciuré 89 heures à 660°C. (38)

- un étalon du même molybdène pur
- un étalon de ce métal traité par du silicium pur et dont la surface était partiellement siliciurée.

Dans chacune des analyses, une série d'étincelages de durée croissante a été réalisée afin de distinguer le chrome superficiel de celui présent dans le métal de base (10 p.p.m. pondérales).

Ces essais ont abouti aux résultats suivants :

- dans les échantillons traités par le ciment contenant du chrome, ce métal est détecté en très faible quantité mais avec certitude tant que la surface est partiellement recouverte.
- par contre, il n'est pratiquement plus décelé lorsqu'une couche uniforme de disiliciure s'est formée.

Il semble donc que le chrome soit absorbé uniquement sur le molybdène libre mais qu'il ne s'introduise pas dans les revêtements, conformément à l'analyse de ceux-ci.

Cette absorption initiale est sûrement responsable de l'accélération de la germination. Il est par contre plus difficile d'expliquer ses effets ultérieurs sur la croissance des couches épaisses.

Les revêtements se forment plus rapidement et ils atteignent une épaisseur plus grande lorsque le ciment contient du chrome. Ils ont pourtant sensiblement la même structure colonnaire que ceux réalisés avec du silicium pur ; seule la recristallisation superficielle en disiliciure quadratique paraît être plus lente dans le premier cas (*figures 67 et 68*).

La même observation a été faite dans le cas de la siliciuration des alliages Mo - 0,5 Ti et TZM (*figure 69*).

Il semble donc que la présence de chrome dans le ciment ou de titane sous forme d'alliage se traduise par une stabilisation de la variété hexagonale du disiliciure, bien que leur mode d'action n'ait pu être élucidé.

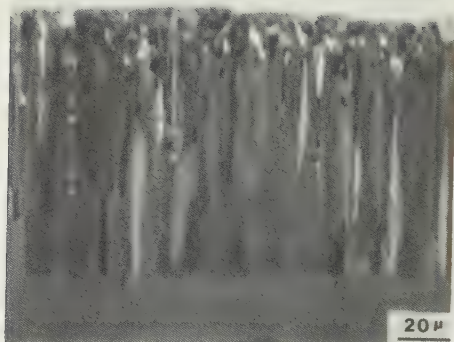


FIGURE 67

Molybdène traité 2h.20 à 720°C avec un ciment à 10 at. % de Cr.

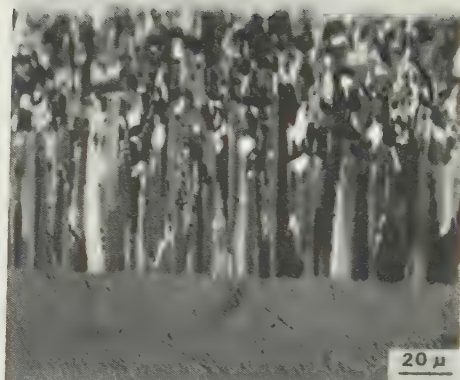


FIGURE 68

Molybdène traité 7 heures à 720°C par du silicium pur.

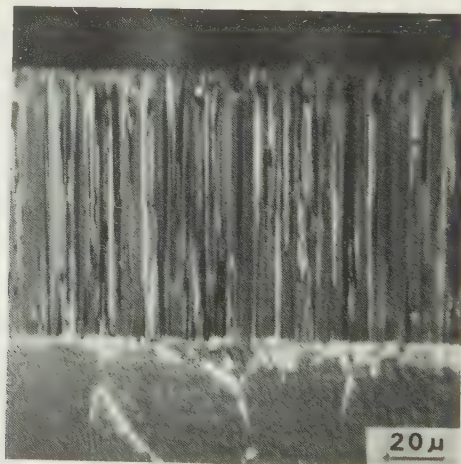


FIGURE 69

Mo - 0,5 Ti traité à 720°C pendant 9h40.

CONCLUSIONS

La présente étude a été consacrée à la cinétique et aux mécanismes de la siliciuration superficielle du molybdène pur et allié (Mo - 0,5 Ti et TZM) et du tungstène.

Elle a été effectuée dans un large domaine de température, entre 550 et 1350°C, les revêtements étant réalisés suivant un procédé de cémentation "activée" qui consiste à traiter le métal par de la poudre de silicium en présence du tétrachlorure de ce métalloïde.

Il s'est avéré que la siliciuration du molybdène et de ses alliages présentait une particularité intéressante : elle se déroule en fonction de la température selon deux régimes cinétiques très différents qui correspondent à la formation de deux variétés allotropiques du disiliciure.

Ce composé cristallise en effet non seulement sous la forme quadratique de type C 11b qui est bien connue, mais aussi, à température inférieure à 950°C environ, sous une forme métastable, hexagonale de type C 40.

Cette dernière variété ne constitue jamais qu'un produit intermédiaire de la siliciuration car elle se transforme progressivement et d'autant plus vite que la température est plus élevée, en la phase quadratique stable. Nous sommes tout de même parvenu à l'isoler à l'état de poudre et à préciser quelques unes de ses propriétés physiques et chimiques. Ses paramètres cristallins ont les valeurs suivantes :

$$a = 4,60_5^{\circ} \text{ \AA} \qquad c = 6,55_9^{\circ} \text{ \AA}$$

et sa densité est donc très voisine de celle de la forme quadratique.

Dans le domaine de température où les deux variétés allotropiques coexistent, les traitements isothermes de siliciuration superficielle du métal et de ses alliages donnent lieu à des phénomènes complexes. Les cinétiques de croissance des revêtements, qui sont de type sigmoïde, correspondent à un enchaînement de plusieurs processus :

- nucléation de la variété hexagonale du disiliciure,
- croissance de couches épaisses de cette phase,
- recristallisation superficielle de ces couches sous forme quadratique.

Le déroulement de la nucléation est influencé par de nombreux facteurs expérimentaux :

- température,
- composition, cristallisation et état de surface du substrat,
- composition du ciment.

Toutes choses égales par ailleurs, le recouvrement des échantillons de molybdène pur ou allié est en particulier beaucoup plus rapide lorsque du chrome est présent dans le ciment ; les résultats d'analyses fines nous ont permis d'attribuer la responsabilité de cette accélération à une absorption initiale du chrome sur le molybdène libre car cette impureté ne se retrouve plus ensuite dans le disiliciure.

Une fois constitués, les revêtements de la phase hexagonale se développent grâce à un transfert du silicium jusqu'à la surface du métal. La cinétique de leur croissance et leur cristallisation indiquent que ce transfert ne résulte pas d'une diffusion en volume.

La siliciuration est très rapide, nettement plus que lorsqu'elle est réalisée en régime diffusionnel à température supérieure à 1000°C ; de plus, sa

vitesse dépend non seulement de la température mais aussi, comme celle de la nucléation, de la composition du donneur.

D'autre part, les revêtements ne présentent pas la cristallisation basaltique caractéristique des couches de composés définis formées par diffusion intragranulaire. Ils sont le plus souvent constitués de grains fins, très allongés et assemblés sous forme d'aiguilles qui sont orientés perpendiculairement à la surface ; dans certains cas, ces grains sont au contraire inclinés et arrangés en ensembles coniques qui ont l'aspect de sapins. Toutes ces couches ont d'ailleurs la particularité de contenir du molybdène libre dans certains joints de grains.

La présence de ces inclusions montre que le transfert du silicium ne s'effectue pas uniformément mais suivant certains chemins privilégiés.

Ces courts-circuits sont probablement situés dans l'axe des ensembles de grains constituant les aiguilles et les sapins ; nous avons mis en évidence de nombreuses perturbations, pores et fissures, dans la zone axiale des sapins qui correspond à des joints de grains très désorientés ; par contre, nous ne pouvons pas nous prononcer sur la nature exacte des courts-circuits dans les aiguilles.

Enfin, un troisième processus détermine la cinétique de siliciuration : la transformation de phase $C\ 40 \rightarrow C\ 11b$ qui se traduit par l'apparition d'une zone équiaxe à la surface des couches colonnaires.

Cette recristallisation est susceptible de ralentir puis d'arrêter pratiquement la croissance du revêtement, et sa vitesse, comme celle de la formation de la phase hexagonale, augmentent en fonction de la température ; un accroissement de celle ci a, de ce fait, un double effet : il accélère la siliciuration mais limite l'épaisseur maximale des couches formées.

Cet arrêt de la réaction se produit au-dessus de $750^{\circ}C$ dans la mesure où les revêtements ne subissent aucune altération. Par contre, à plus basse température, des desquamations permettent à la réaction de se poursuivre, mais de

façon très irrégulière ; elles témoignent de l'existence de très fortes contraintes de croissance.

Il a été également observé que la recristallisation de la phase hexagonale était ralentie lorsque le molybdène était traité par un ciment à base de chrome et surtout lorsqu'il était allié au titane ; des revêtements plus épais peuvent être ainsi obtenus mais le mode d'action des impuretés n'a pas été totalement éclairci.

Dans tous les cas, la variété métastable du disiliciure n'apparaît plus si les traitements sont effectués à température supérieure à 950°C.

Le régime et le produit de la siliciuration sont alors différents des précédents. Les revêtements sont constitués essentiellement d'une couche basaltique de disiliciure quadratique et leur croissance résulte de la diffusion en volume du silicium dans cette phase ; en isotherme, elle est régie par la loi suivante :

$$e = 27000 \exp. (-9600/T) t^{\frac{1}{2}}$$

e étant l'épaisseur de la couche de disiliciure en microns, t la durée de traitement et T la température absolue.

Il en est de même pour les alliages, mais les lois de croissance correspondantes sont sensiblement différentes de la précédente, ce qui est assez surprenant. Ce sont les suivantes :

- pour l'alliage Mo - 0,5 Ti

$$e = 120\ 000 \exp (-12600/T) t^{\frac{1}{2}}$$

- pour l'alliage TZM

$$e = 124\ 000 \exp (-13200/T) t^{\frac{1}{2}}$$

Ainsi, la siliciuration est aisément contrôlable entre 950 et 1350°C puisque le choix de la température et de la durée de traitement suffit en principe pour définir l'épaisseur du revêtement.

Ces prévisions risquent tout de même d'être faussées par les réactions rapides qui peuvent se produire à basse température, au cours de la période initiale de chauffage des systèmes de cémentation. De telles perturbations ont été observées en particulier avec certaines qualités d'alliages fondus sous vide.

Par contre, ces risques n'existent plus dans le cas du tungstène. En effet, le disiliciure de ce métal cristallise uniquement sous forme quadratique C 11b et, de ce fait, la siliciuration ne présente pas les particularités observées avec le molybdène et ses alliages.

Des revêtements de disiliciure, à cristallisation basaltique, peuvent être alors facilement réalisés en régime de diffusion. Au cours de traitements isothermes, leur croissance obéit à la loi suivante :

$$e = 192\,000 \exp (-11800/T) t^{\frac{1}{2}}$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HANSEN *"Constitution of binary alloys"*
Mac Graw Hill Cook Co Sec.Ed.(1958)974
- (2) D.H. TEMPLETON, C.H. DAUBEN *Acta crystal.* (1950) 3, 261
- (3) S. AMBERG *Monatsh. Chem.* (1960) 91, 412
- (4) H. NOWOTNY, R. KIEFFER *Monatsh. Chem.* (1952) 83, 1248
- (5) B. ARONSSON, T. LUNDSTROM &
S. RUNDQVIST *"Borides, Silicides and Phosphides"*
Methuen and Co Ltd London, (1965)
- (6) HANSEN *"Constitution of binary alloys"*
Mac Graw Hill Cook Co Sec. Ed.(1958)1203
- (7) W. OBROWSKI *J. Inst. Metals* (1960-61) 89, 79
- (8) R.KIEFFER, F. BENESOVSKY & E. GALLISTL *Z. Metallkunde* (1952) 43, 284
- (9) R. BLANCHARD, J. CUEILLERON *C. R. Ac. Sc.* (1957) 244, 1782
- (10) N.N. MATYUSHENKO, L.N. EFIMENKO &
D.P. SOLOPIKHLIN *Fiz. Metal. i Metall.* (1959) 8, 878
- (11) L.F. VERKHOROBIN, V. Ye. IVANOV &
N.N. MATYUSHENKO *Fiz. Metal. i Metall.* (1962) 13, 77
- (12) R. KIEFFER *4 Plansee Seminar (edit. F. Benesovsky)*
Springer Verlag (1962) 769
- (13) K. SEDLATSCHKE, H.J. STADLER *Pulverber. F. Pulvermetall* (1961)9,39
- (14) B. LUX, P. STECHER & N. PERLHEFTER *Ann. Mines* (oct./Nov. 1966) 14, 802
- (15) P. STECHER, B. LUX & R. FUNK *Entropie* (Mai/Juin 1968) 21, 39
- (16) P. STECHER, B. LUX *J. Less-Common Metals* (1968) 14, 407
- (17) N.C. COOK *American Scientific* (1968) 8
- (18) V.E. IVANOV, E.P. NECHIPORENKO &
V.M. KRIVORUCHIKO *Fiz. Metal i Metall.* (1964) 17, 862
- (19) I.E. CAMPBELL, C.F. POWELL & D.H. NOWICKI *J. Electrochem. Soc.* (1949) 96, 318
- (20) E. FITZER *Symp. I Plansee Seminar, Springer*
Verlag, Vienne (1953) 244
- (21) C. GELAIN *Thèse, Nancy* (1968)
- (22) P.R. GAGE, R.W. BARTLETT *Trans. Metal. Soc. AIME* (1965)233, 832

- (23) H. BUCKLE *Schutzschichten probleme bei hochtemperatur werkstoffen (5e Plansee Seminar Reutete 1964 Proceedings, Springer Vienne 1961, 31*
- (24) A.R. COX, R. BROWN *J. Less-Common Metals (1964) 6, 51*
- (25) R. PICOIR *Travaux effectués à l'ONERA*
- (26) G.V. SAMSONOV, M.S.KOVAL'CHENKO *Dopovidi Akad. Nauk. Ukr. RSR (1959) 1, 32*
- (27) H. SCHAFER *Z. Anorg. Allg. Chem. (1959) 299, 197*
- (28) a - E. FITZER *Austrian Patent 187513 (1953)*
b - C.P.KEMPTER, C.ALVAREZ-TOSTADO *U.S. Patent 2, 840, 489 (24.6.1958)*
- (29) J.M. GUNDERSON, W.G. DREISBACH *"Proposed mechanism of silicide coating formation on molybdenum alloys by reaction with silicon iodides" (6 th. Nation Symp. Mater. Space Vehic. use Seattle, Washington 1963, III, 11 pages).*
- (30) H. NOWOTNY *"Alloy chemistry of transition element Borides, Carbides, Nitrides, Aluminides and Silicides" Electronic Struct. and alloys chem. of the transit. elements P.A. Beck Interscience Publi. 1963, 179*
- (31) H.J. WALLBAUM *Z. Metallkunde (1941) 33, 378*
- (32) A.S. BEREZHNOI *"Silicon and its binary systems" Consultants Bureau New York (1960)*
- (33) GOLDSCHMIDT *Z. Phys. Chem. (1928) 133, 397*
- (34) B. ROQUES *Thèse, Nancy (1965)*
- (35) R.R. MONCHAMP, W.J. MAC ALEER & P.I. POLLAK *J. Electrochem. Soc. (1964) 111, 879*
- (36) O. ALSTRUP, C.O. THOMAS *J. Electrochem. Soc. (1965) 112, 319*
- (37) S.E. CRAIG Jr. *J. Electrochem. Soc. (1965) 112, 1257*
- (38) Mme Ch. BUCKLE *Micrographies réalisées à l'ONERA*
- (39) G. SLAMA *Thèse, Nancy (1969).*

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES FONDAMENTALES ET MODE OPERATOIRE</u> ..	5
I.1 - <u>Systèmes molybdène-silicium et tungstène-silicium</u>	5
I.1.1 <u>Système molybdène-silicium</u>	5
I.1.2 <u>Système tungstène-silicium</u>	7
I.2 - <u>Technique de siliciuration</u>	8
I.2.1 <u>Les différentes méthodes de siliciuration</u>	8
I.2.2 <u>Choix du procédé</u>	10
I.2.3 <u>Conditions opératoires</u>	14
I.3 - <u>Matériaux et produits chimiques utilisés - Conditions</u> <u>de préparation des métaux.</u>	16
I.3.1 <u>Métaux et alliages massifs</u>	16
I.3.2 <u>Préparation des échantillons massifs</u>	18
I.3.3 <u>Métaux en poudre - silicium - tétrachlorure de</u> <u>silicium</u>	19
<u>CHAPITRE II - SILICIURATION EN REGIME DIFFUSIONNEL A TEMPERATURE SUPE-</u> <u>RIEURE A 950°C.</u>	21
II.1 - <u>Siliciuration du molybdène pur</u>	21
II.1.1 <u>Composition des revêtements</u>	22
II.1.2 <u>Cinétique de siliciuration</u>	23
II.1.2 <u>Processus de diffusion</u>	27
II.2 - <u>Siliciuration des alliages Mo - 0,5 Ti et TZM</u>	28
II.2.1 <u>Structure des revêtements</u>	30
II.2.2 <u>Cinétique de siliciuration</u>	35

II.3 - Siliciuration du tungstène pur	36
II.4 - Discussion des résultats	38
<u>CHAPITRE III - SILICIURATION DU MOLYBDENE PUR ET ALLIE A TEMPERATURE</u>	
<u>INFERIEURE A 950°C</u>	43
III.1 Introduction	43
III.2 Siliciuration du molybdène divisé	45
III.2.1 <u>Séparation et dosage des produits de sili-</u> <u>ciuration</u>	45
III.2.2 <u>Préparation et identification de la variété</u> <u>hexagonale du disiliciure</u>	46
III.2.3 <u>Remarques sur la transformation allotropique</u> <u>du disiliciure de molybdène</u>	51
III.2.4 <u>Recherche d'une transformation allotropique</u> <u>analogue dans le disiliciure de tungstène ..</u>	53
III.2.5 <u>Cinétique de siliciuration du molybdène à</u> <u>basse température</u>	54
III.3 Siliciuration du molybdène pur et allié à l'état mas- sif	58
III.3.1 <u>Cinétique de siliciuration</u>	58
- Facteurs expérimentaux	59
- Difficultés du contrôle de la siliciura- tion	65
III.3.2 <u>Composition des revêtements</u>	66
III.3.3 <u>Etude du mécanisme réactionnel</u>	70
III.3.3.1 Nucléation de la variété hexago- nale du disiliciure	72
III.3.3.2 Mécanisme de formation des revê- tements	80
III.3.3.3 Signification du palier des iso- thermes de siliciuration	94
III.3.3.4 Influence des éléments d'alliages et des additions au ciment	97
<u>CONCLUSIONS</u>	103

BIBLIOGRAPHIE

NOM DE L'ETUDIANT : DUVAL Roger

Nature de la thèse : Docteur ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 2 Mars 1970

Le Doyen,



A handwritten signature in dark ink, appearing to be "J. Aubry", written over a horizontal line.

J. AUBRY

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

LA "PESTE" DANS LES COMPOSES INTERMETALLIQUES.

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achevé d'imprimer le 25 Février 1970 au Service
de Documentation du Laboratoire de Métallurgie
et Chimie du Solide associé au CNRS sous n° 26
Parc de Saurupt - NANCY

Dépôt légal n° 9 - Faculté des Sciences, Editeur

1er trimestre 1970
